

SÉRIE A, N° 393

N° D'ORDRE :

417

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

PAR

ROGER TOURNAY

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES AUX HAUTES TEMPÉRATURES,
APPLICATIONS AUX BORATES DE ZINC.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 1939 devant la Commission d'examen.

24 JUIN 1939

MM. RIBAUD. *Président.*

JOB. } *Examineurs.*
AUDUBERT }

VROMANT & C^o, IMPRIMEURS-ÉDITEURS

3, RUE DE LA CHAPELLE, BRUXELLES

Dépôt : 14^{bis}, RUE JEAN FERRANDI, PARIS

1939

SÉRIE A, N° 393
N° D'ORDRE :
417

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

PAR

ROGER TOURNAY

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES AUX HAUTES TEMPÉRATURES,
APPLICATIONS AUX BORATES DE ZINC.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 1939 devant la Commission d'examen.

MM. RIBAUD. *Président.*

JOB. }
AUDUBERT } *Examineurs.*

VROMANT & C^o, IMPRIMEURS-ÉDITEURS

3, RUE DE LA CHAPELLE, BRUXELLES

Dépôt : 14^{bis}, RUE JEAN FERRANDI, PARIS

1939

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen honoraire . . . M. MOLLIARD.

Doyen C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du Globe.

<i>Professeurs honoraires</i>	H. LEBESQUE.	BLAISE.	G. BERTRAND.
	Émile PICARD.	DANGEARD.	ABRAHAM.
	LÉON BRILLOUIN.	LESPIEAU.	Ch. FABRY.
	GUILLET.	MARCHIS.	LÉON BERTRAND.
	PÉCHARD.	VESSIOT.	WINTREBERT.
	FREUNDLER.	PORTIER.	DUBOSQ.
	AUGER.	MOLLIARD.	BOHN.
		LAPICQUE.	RABAUD.

PROFESSEURS

M. GAULLERY . . .	T	Zoologie (Évolution des êtres organisés).	PAUTHENIER. . . .	Physique (P. C. B.).
Émile BOREL . . .	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.	De BROGLIE. . . .	T Théories physiques.
Jean PERRIN . . .	T	Chimie physique.	CHRÉTIEN. . . .	Optique appliquée.
E. CARTAN	T	Géométrie supérieure.	P. JOB	Chimie générale.
A. COTTON	T	Recherches physiques	LABROUSTE	Physique du Globe.
J. DRACH.	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	PRENANT	T Anatomie et Histologie comparées.
Charles PÉREZ. . .	T	Zoologie.	VILLEY.	Mécanique physique et expérimentale.
M. GUICHARD . . .	T	Analyse et mesures chimiques.	COMBES.	T Physiologie végétale.
Paul MONTEL . . .	T	Théorie des fonctions et théorie des transformations.	GARNIER	T Mathématiques générales.
L. BLARINGHEM . .	T	Botanique.	PÉRÈS	Mécanique théorique des fluides.
G. JULIA	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.	HACKSPILL	T Chimie minérale.
C. MAUGUIN. . . .	T	Minéralogie.	LAUGIER	T Physiologie générale.
A. MICHEL-LÉVY. .	T	Pétrographie.	TOUSSAINT	Technique Aéronautique.
A. DENJOY	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	M. CURIE.	Physique (P. C. B.).
L. LUTAUD	T	Géographie physique et géologie dynamique.	G. RIBAUD	T Hautes températures.
Eugène BLOCH. . .	T	Physique.	CHAZY	T Mécaniq. rationnelle.
G. BRUHAT	T	Physique théorique et physique céleste.	GAULT	Chimie (P. C. B.).
E. DARMOIS. . . .	T	Enseignement de Physique.	CROZE	Recherches physiques
A. DEBIERNE . . .	T	Physique Générale et Radioactivité.	DUPONT	T Théories chimiques.
A. DUFOUR	T	Physique (P.C.B.).	LANGUINE.	T Géologie structurale et Géologie appliquée.
L. DUNOYER. . . .	T	Optique appliquée.	VALIRON	Mathématiques générales.
A. GUILLIERMOND .	T	Botanique.	BARRABÉ	Géologie structurale et géologie appliquée.
M. JAVILLIER . . .	T	Chimie biologique.	MILLOT.	Biologie animale (P. G. B.).
ROBERT-LÉVY. . . .	T	Physiologie comparée	F. PERRIN.	Théories physiques.
F. PICARD.	T	Zoologie (Évolution des êtres organisés).	VAVON	Chimie organique.
Henri VILLAT . . .	T	Mécanique des fluides et applications.	G. DARMOIS. . . .	Calcul des probabilités et Physique-Mathématique.
Ch. JACOB.	T	Géologie.	CHATTON	T Biologie maritime.
P. PASCAL.	T	Chimie générale.	AUBEL	Chimie biologique.
M. FRÉCHET. . . .	T	Calcul différentiel et Calcul intégral.	Jacques BOURCART .	Géographie physique et Géologie dynamique.
E. ESCLANGON. . .	T	Astronomie.	M ^{me} JOLIOT-CURIE .	Physique générale et Radioactivité.
M ^{me} RAMART-LUCAS	T	Chimie organique.	PLANTEFOL	Biologie végétale (P. C. B.).
H. BÉGHIN	T	Mécanique physique et expérimentale.	CABANNES.	Enseignement de Physique.
FOCH.	T	Mécanique expérimentale des fluides.	GRASSÉ.	Biologie animale (P. C. B.).
			PREVOST	Chimie (P. C. B.).
			BOULIGAND	Mathématiques.

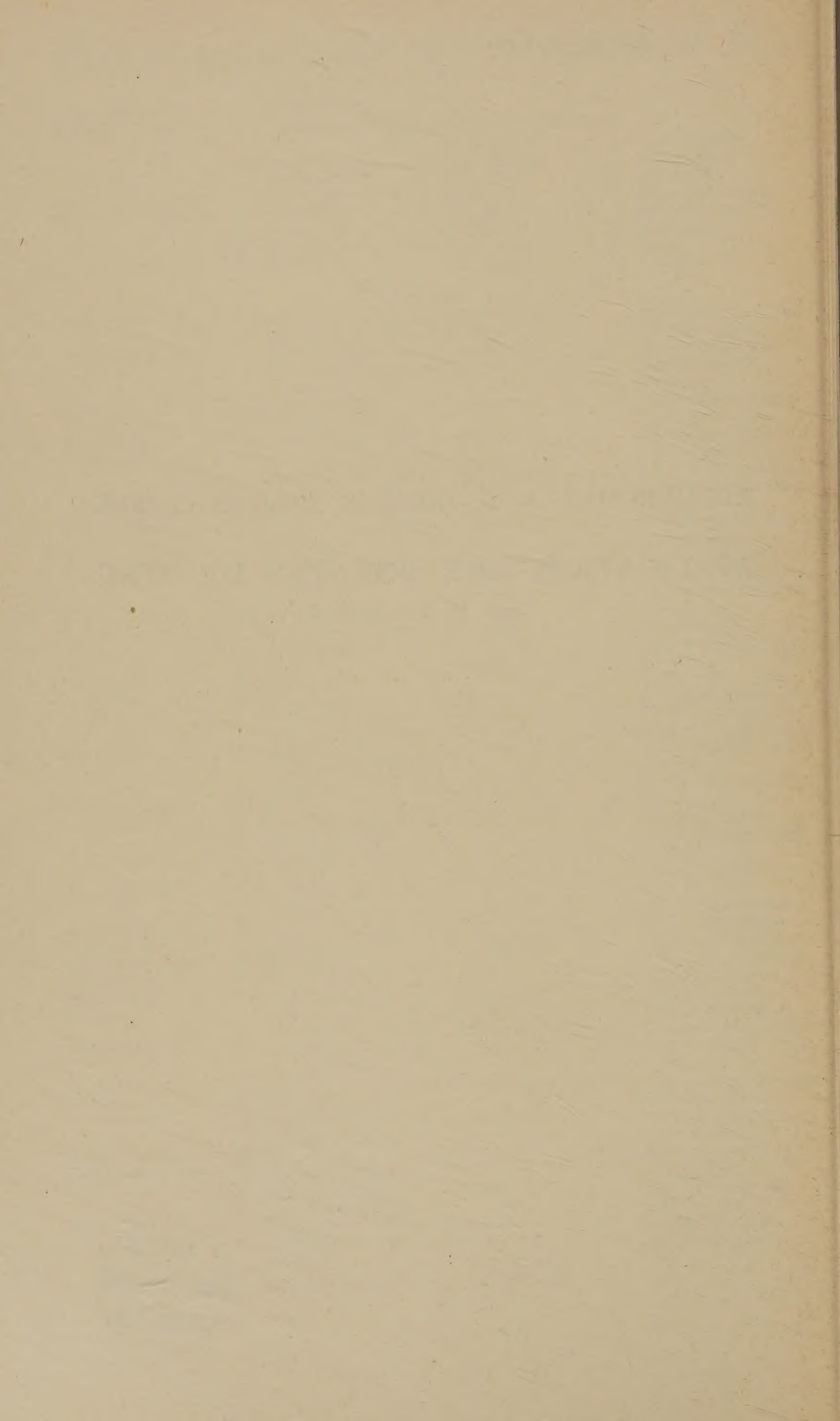
Secrétaire A. PACAUD.
Secrétaire honoraire . . . D. TOMBECK.



RECHERCHES AUX HAUTES TEMPÉRATURES

APPLICATION AUX BORATES DE ZINC

par R. TOURNAY.



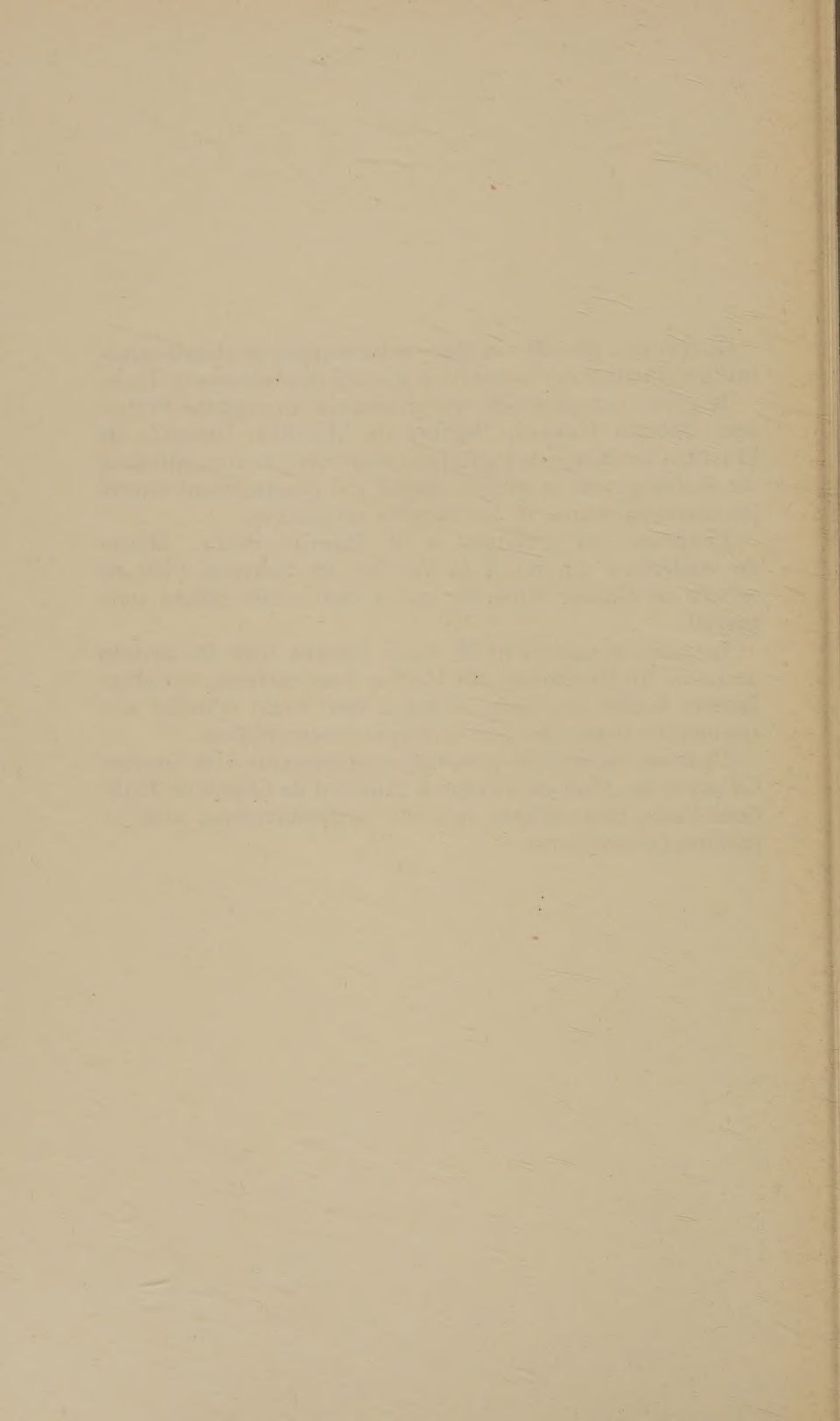
Ce travail a été effectué dans le laboratoire de chimie minérale de l'Institut de Chimie de la Faculté des Sciences de Paris.

Je garde une profonde reconnaissance au regretté Professeur Georges URBAIN, Membre de l'Institut, Directeur de l'Institut de Chimie de Paris, qui a bien voulu m'accueillir dans cet établissement et auprès duquel j'ai constamment trouvé les encouragements et les conseils nécessaires.

J'exprime ma gratitude à M. Maurice BILLY, Maître de conférence adjoint à la Faculté des Sciences, Chef de service de Chimie Minérale, qui a bien voulu diriger mon travail.

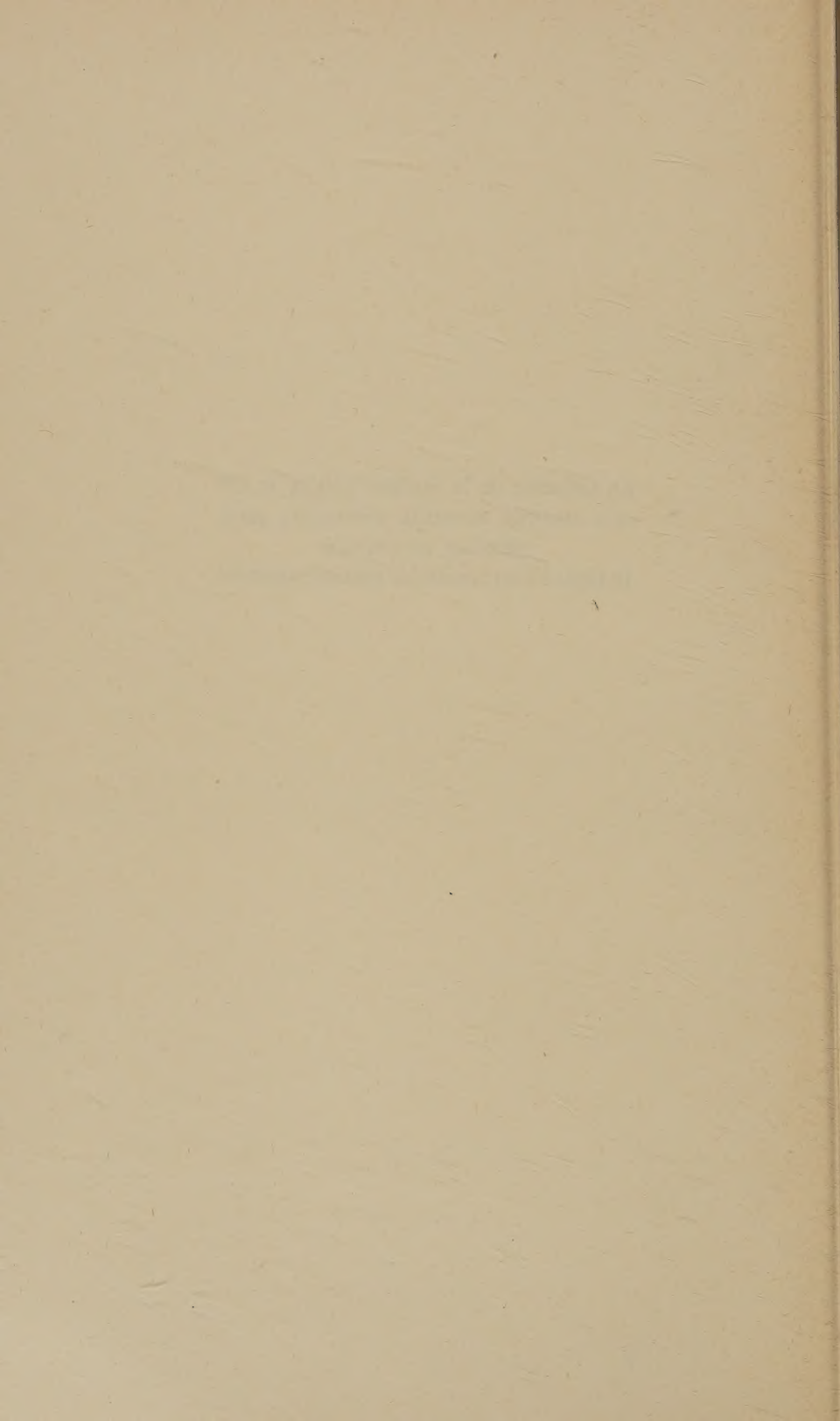
Je remercie également M. Félix TROMBE dont les conseils amicaux, au laboratoire des Hautes Températures, ont grandement facilité ma tâche et qui a bien voulu m'initier aux techniques auxquelles j'ai eu constamment recours.

J'adresse encore mes plus vifs remerciements à M. Georges CHAMPETIER, Chef de travaux à l'Institut de Chimie de Paris, dont l'aide bienveillante m'a été particulièrement utile en maintes circonstances.



La Gérance de la Société Solvay & C^{ie}
m'a accordé le temps nécessaire pour
effectuer ce travail.

Je tiens à l'en remercier spécialement ici.



INTRODUCTION

Les combinaisons de l'anhydride borique avec les oxydes des métaux du groupe Zinc, Magnésium, Nickel, etc., présentent un grand intérêt. Elles permettent de mettre en évidence des analogies entre le bore et l'aluminium, éléments qui se trouvent l'un au-dessous de l'autre dans le tableau de Mendéléeff.

Aux similitudes chimiques pourraient correspondre des similitudes cristallographiques.

Une revue rapide des combinaisons du bore et de l'aluminium a montré que les analogies sont rares.

1° D'un côté, on ne connaît que les métaaluminates des métaux dont il est question plus haut : ce sont les spinelles $\text{Al}_2\text{O}_3.\text{MO}$; leur synthèse est facile à réaliser et leurs propriétés physiques et cristallines sont connues.

2° De l'autre côté, on connaît de nombreux borates, mais les métaborates $\text{B}_2\text{O}_3.\text{MO}$ semblent ne pas exister, ou du moins, ne pas avoir été découverts. A priori, la préparation des métaborates semblait difficile, la séparation des cristaux dans un milieu aussi visqueux que les borates fondus devant être incomplète ; les séparations par voies chimiques ne paraissaient pas meilleures, car la solubilité dans les acides, même dilués, de composés aussi riches en anhydride borique que les métaborates, devait être grande.

J'ai été conduit à étudier les borates de zinc pour les raisons suivantes :

Mazetti et De Carli (20) qui avaient étudié les températures de combinaison de l'anhydride borique, et d'oxydes métalliques pulvérulents, avaient remarqué que le mélange formé par une molécule de B_2O_3 et une molécule de ZnO se combinait en deux fois ; il était le seul de la série qui donnait ce phénomène.

Le Chatelier (26) et Guertler (25) avaient obtenu le borate $2\text{B}_2\text{O}_3.3\text{ZnO}$ par dévitrification des verres borozinciques à une température voisine ou supérieure de celle de la deuxième réaction de Mazetti et de Carli. Ce borate était peu soluble dans les acides dilués et, d'après Le Chatelier, bien cristallisé, en dodécaèdres rhomboïdaux.

Mais on ne trouve pas plus dans ces travaux que dans celui de De Carli sur les températures de dévitrification des verres boro-

zinciques, un fait qui puisse expliquer la raison d'être du premier dégagement de chaleur observé par Mazetti et De Carli.

Je me suis demandé s'il n'était pas possible qu'il soit dû à la formation du métaborate $B_2O_3 \cdot ZnO$ qui passerait inaperçu si la température d'arrêt de l'expérience est supérieure à celle de la formation de $2B_2O_3 \cdot 3ZnO$.

La série des compositions que je me suis proposé d'étudier correspondait de une à quatre molécules d'oxyde de zinc pour une molécule d'anhydride borique. Ces limites étaient choisies pour deux raisons :

1° Guertler avait trouvé qu'un mélange renfermant moins de une molécule d'oxyde de zinc pour une molécule d'anhydride borique ne donnait pas un verre homogène;

2° Ouvrard (28) et (29) après avoir fondu ensemble de l'anhydride borique, de l'oxyde de zinc et du fluorure acide de potassium, avait isolé le borate $B_2O_3 \cdot 3ZnO$.

On verra, par la suite, que le borate $2B_2O_3 \cdot 3ZnO$ a été retrouvé, mais que la métaborate et le borate signalés par Ouvrard, n'ont pu être mis en évidence. Par contre, il est probable que le borate $B_2O_3 \cdot 2ZnO$ existe.

* * *

La première partie de ce travail est consacrée à l'analyse, thermique (méthodes, dispositifs, opérations), chimique (analyses, étude des solubilités) et physique (rayons X, microscopie, dévitrifications) des mélanges d'anhydride borique et d'oxyde de zinc de compositions variables. Les composants, oxyde de zinc, anhydride borique, ont été également étudiés.

La seconde partie donne une description détaillée d'une méthode sensible, fidèle et rapide de mesure de températures, qui a servi à l'analyse thermique.

CHAPITRE I

ANALYSE THERMIQUE

L'analyse thermique rend de précieux services dans l'étude des combinaisons, décompositions et modifications des substances.

Elle peut être effectuée de plusieurs façons; nous ne décrirons que deux méthodes :

1° la plus utilisée de toutes, la méthode différentielle;

2° une méthode que nous avons mise au point et que nous appellerons « Mesures des températures avec forces électromotrices en opposition ».

1. MÉTHODE DIFFÉRENTIELLE

A) Principe de la méthode.

On chauffe en même temps deux creusets : l'un d'eux, le creuset de référence, contient une poudre inerte (alumine calcinée, alundum, oxyde de zinc) dans laquelle est placée la soudure d'un thermocouple qui est monté en opposition avec un couple identique. Ce dernier plonge dans le creuset où se produira une anomalie thermique. Un galvanomètre est branché dans le circuit. Il restera au zéro aussi longtemps que la température des deux soudures sera la même; un retard de température dans un des creusets provoquera sa déviation.

La sensibilité d'un tel système est grande si l'on se sert d'un galvanomètre sensible, à son amortissement critique.

Mais la méthode exige un appareillage assez compliqué : deux ou trois thermocouples, deux galvanomètres à lire simultanément; de plus, elle présente des difficultés techniques, et entre autres, celle d'obtenir une différence de température constante et faible entre les creusets. S'ils sont petits, et que le chauffage soit lent, on arrive à une homogénéité de température satisfaisante. Mais on est alors gêné par la faiblesse du rapport volume/surface et la petite quantité de substance mise en jeu, qui atténuent les variations de température qui résultent des phénomènes calorifiques.

B) Dispositifs existants.

Différents dispositifs ont été décrits :

1. *Méthode des trois creusets symétriques.* Trois creusets sont placés symétriquement autour de l'axe vertical d'un four. On met dans l'un d'eux un couple qui mesurera la température et les deux autres recevront chacun une des deux soudures du montage différentiel. On conçoit aisément que le diamètre des creusets sera petit par rapport à celui du four; la réaction ne pourra donc se faire que sur une petite quantité de substance.

Le seul avantage de la méthode réside dans la disposition géométrique qui rend l'homogénéité de température plus facile à obtenir.

2. *Méthode des creusets concentriques.* Deux creusets sont emboîtés l'un dans l'autre. Celui du centre, qui contient la substance ou le mélange de substances à étudier, peut être beaucoup plus grand; mais comme il est chauffé par l'intermédiaire du creuset extérieur, l'élévation de température doit être très lente afin que les écarts soient peu importants.

3. *Méthode des deux creusets mis bout à bout.* Les deux creusets sont mis bout à bout; leur volume peut être grand puisque leur diamètre n'est limité que par celui du four.

Mais, dans un four vertical, l'uniformité de température n'est obtenue qu'au prix de complications supplémentaires (densité d'enroulement plus forte dans le haut du four... etc.).

C) Dispositif essayé.

L'analyse thermique doit être faite entre de grandes limites de température et sur un volume initial de poudre assez important, car la contraction au cours du chauffage est appréciable.

C'est pourquoi la dernière méthode fut employée et les deux creusets mis bout à bout dans un four cylindrique, comme le montre la figure 1. Le creuset de référence fut rempli d'oxyde de zinc (45 g.) et le chauffage fut réglé par une résistance automatique, qui avait été montée par M. A. Foëx (1).

Mais les difficultés que j'ai rencontrées dans l'exécution des analyses thermiques en série, m'ont incité à mettre au point un procédé sensible exigeant seulement un creuset et un galvanomètre. Pour être pratique, ce procédé devait permettre d'opérer sur des quantités plus fortes de substances réagissantes et de ne pas limiter la vitesse de chauffage.

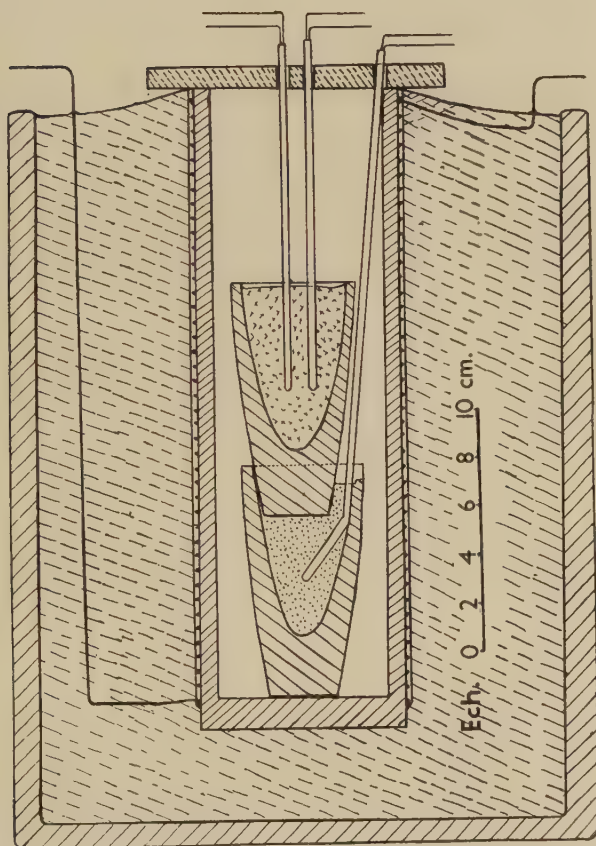


FIGURE 1.

Analyse Thermique différentielle, méthode des creusets mis bout à bout.

2. MÉTHODE AVEC F.E.M. CONSTANTES EN OPPOSITION

A) Principe de la méthode.

On trouvera une description complète et détaillée de ce nouveau procédé et des méthodes d'étalonnage dans la seconde partie de ce travail.

Le procédé est basé sur le principe suivant : Au lieu d'utiliser un creuset de référence dont la température est constamment variable, ce qui revient, somme toute, à employer une soudure froide dont la température croît au chauffage et décroît au refroidissement, j'ai placé un certain nombre de thermocouples dans un appareil de chauffage auxiliaire à température invariable. Les forces électromotrices qui se produisaient étaient mises en opposition, à des températures déterminées, sur la force électromotrice débitée par le couple se trouvant dans la substance.

La déviation du galvanomètre était réglée de telle façon que la totalité de l'échelle représentait environ 400° au lieu de 1100° à 1200°. Chaque fois que le spot arrivait au bout de sa course, une nouvelle force électromotrice constante était mise en opposition pour le ramener au zéro. Il parcourait ainsi trois fois l'échelle pour mesurer une température de 1200°.

En somme, cette méthode consiste à mieux tirer parti de la sensibilité, de la précision et de la fidélité d'un galvanomètre; elle permet de déceler des phénomènes thermiques qu'il aurait été difficile de percevoir par la méthode ordinaire.

B) Amélioration de la sensibilité.

La manipulation de ce système était aussi facile que je l'avais espéré, mais la sensibilité n'étant multipliée que par trois, un certain nombre de phénomènes, de faible importance thermique, n'étaient pas visibles. La facilité des mesures permettait des observations fréquentes et régulières, rien ne m'empêchait donc de tracer la courbe des déviations du spot par intervalle de temps, $\frac{d\theta}{dt}$.

Cette nouvelle courbe faisait ressortir avec une grande netteté les phénomènes qui n'avaient pas été observés. Elle ressemblait, par l'amplitude des déviations à la courbe d'analyse différentielle, mais son allure était différente en ce qu'elle mesurait l'écart de température $d\theta$ entre des intervalles de temps successifs dt alors que la courbe différentielle mesurait l'écart de température entre deux soudures sans faire intervenir le facteur temps.

L'erreur commise en assimilant cette courbe dérivée de la mesure de température à une dérivée mathématique était négligeable en pratique si l'intervalle de temps choisi était constant et proportionné à la vitesse de chauffage dans des expériences différentes.

Un système un peu analogue a été utilisé par Elchardus (30), qui enregistrait au moyen d'un appareil semi-automatique une série de points correspondant en ordonnée aux quantités $\frac{dt}{d\theta}$, et en abscisse les températures θ .

3. COMPARAISON ENTRE CES DEUX MÉTHODES

A) Comparaison entre la courbe de l'analyse différentielle et la courbe dérivée de l'analyse thermique ordinaire.

La figure 2 montre les tracés que l'on obtient pour les anomalies thermiques habituelles.

Courbes I et II. Réaction violente ¹.

» III et IV. Réaction moins violente ¹.

» V et VI. Point de fusion ou de décomposition endothermique.

» VII et VIII. Point de transformation.

» IX et X. Surfusion suivie d'un palier isotherme.

1° Les courbes *supérieures* sont les *dérivées des courbes de température*.

2° Les courbes *inférieures* sont les courbes *différentielles*.

Les *ordonnées* donnent :

pour les premières, les accroissements de température par intervalle de temps (elles sont positives pendant l'échauffement et négatives pendant le refroidissement);

pour les secondes, les différences de température entre le creuset A où se passe le phénomène et le creuset B, témoin de température.

Les *abscisses* donnent les temps.

EXPLICATION DES COURBES.

af = Courbe dérivée de la mesure de température et de l'analyse différentielle quand il n'y a pas de phénomène thermique.

a = Début du phénomène thermique.

1. On verra plus loin, par exemple, que la première réaction donnée par $B_2O_3 + ZnO$ est violente, tandis que la réaction $B_2O_3 + 3ZnO$ est beaucoup moins énergique.

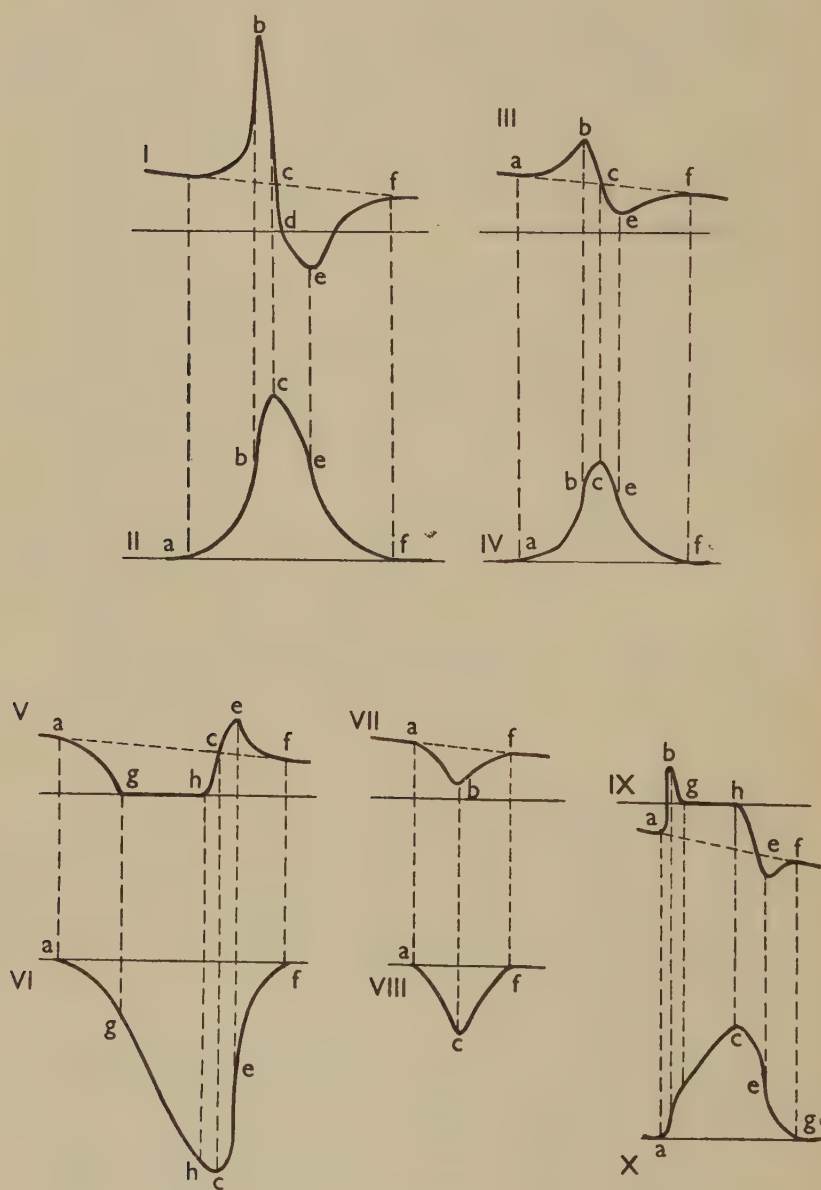


FIGURE 2.

b = Vitesse maximum de la variation thermique pendant l'intervalle de temps. Le coefficient angulaire de la tangente à la courbe de l'analyse différentielle est maximum.

c = Point qui correspond à l'écart maximum de température entre les creusets A et B dans la méthode différentielle.

d = La substance réagissante a atteint, du fait de la réaction, sa température maximum (la dérivée de la courbe de température est nulle).

e = Vitesse maximum de retour aux conditions normales, le coefficient angulaire de la tangente à la courbe de l'analyse différentielle est maximum.

f = Fin du phénomène thermique.

g = Début du palier isotherme (fusion à température constante par exemple). La dérivée de la courbe de mesure de température est nulle.

h = Fin du palier isotherme.

Le coefficient angulaire de la tangente à la courbe différentielle est constant entre g et h si l'échauffement ou le refroidissement du creuset témoin B dans la méthode différentielle est constant.

Comme on le voit, les tracés des différents phénomènes thermiques sont similaires dans la méthode différentielle, tandis qu'en utilisant la dérivée de la mesure de température, les aspects sont variés et les anomalies mieux caractérisées.

B) Comparaison entre le montage différentiel et le système de mesure de température avec F.E.M. en opposition.

1. Description de l'appareillage pour l'analyse thermique différentielle.

MONTAGE EMPLOYÉ. Deux creusets de terre réfractaire d'une capacité de 65 cm³ sont superposés dans un four cylindrique de 25 cm. de profondeur et de 7 cm. de diamètre.

Le mélange à étudier est tassé dans le creuset supérieur (voir fig. 1). On y place le thermocouple qui mesure la température et un des thermocouples en opposition. L'autre est noyé dans de l'oxyde de zinc que contient le creuset inférieur et il en sort au moyen d'une gaine coudée en silice.

Ces trois thermocouples sont en platine-platine rhodium, et aboutissent à deux galvanomètres : l'un indiquant la température et l'autre la différence de température entre les deux creusets.

Le four est soigneusement fermé, et le chauffage se fait lentement,

en employant un rhéostat automatique Foëx à variation régulière qui est branché en série sur le primaire du transformateur d'alimentation. Il faut 4 h. 30 pour atteindre 860°; l'élévation de température est d'environ 3° par minute.

La présence de deux thermocouples dans un creuset a un inconvénient; il peut y avoir décalage entre les phénomènes calorifiques indiqués par chacune des courbes, car les deux soudures ne se trouvent pas au même endroit. Cependant, par suite de la lenteur du chauffage, ce défaut est réduit au minimum.

Il a fallu diminuer la sensibilité du galvanomètre différentiel pour atténuer les oscillations dues à un manque d'uniformité de température entre les deux creusets.

La quantité de substance introduite dans le creuset principal est toujours voisine de 75 grammes.

2. Description de l'appareillage pour le système de mesure avec F.E.M. en opposition.

Les dimensions du four et du creuset sont les mêmes que celles décrites plus haut.

L'inertie calorifique du four est suffisamment grande pour que des variations du courant de chauffage d'environ 20 % ne se traduisent que par une très légère ondulation à longue période de la courbe des accroissements de température par intervalle de temps. Cette ondulation est absolument différente de celle donnée par un phénomène calorifique.

Pour atténuer l'ondulation de la courbe des accroissements de température par intervalle de temps, due à la variation du régime de chauffage, on ne modifie le chauffage qu'immédiatement après une réaction, au moment où un nouvel équilibre de température doit se faire entre le four et la substance étudiée.

Sauf exceptions, la quantité de cette substance fut toujours comprise entre 70 et 80 gr. Cette quantité est nécessaire pour plusieurs raisons :

1° Afin de diminuer l'influence des parois du creuset.

Pour le creuset n° 2 : volume 24 cm³ — surface 38,6 cm²
le rapport $\frac{V}{S} = 0,63$.

Pour le creuset n° 5 : volume 66 cm³ — surface 78 cm²
le rapport $\frac{V}{S} = 0,85$,

soit une augmentation de 35 % environ, par rapport au précédent.

2° Il faut prévoir une contraction importante de la substance, et son volume doit rester suffisant pour que la soudure soit bien à l'abri des variations de températures extérieures.

Après tassement à la main, les mélanges oxyde de zinc et anhydride borique dont il sera question plus loin, ont une densité apparente de 1,3 environ.

Après fusion, cette densité est voisine de 3,5; le retrait atteint donc 60 %.

3. Comparaison entre ces montages.

Les deux essais ayant fait l'objet de la figure 3 sont les premières études de la réaction $\text{ZnO} + \text{B}_2\text{O}_3$ faites par la méthode différentielle. Les courbes inférieures 8 D et 12 D sont celles de la déviation du spot en fonction de la température, on constate que les phénomènes thermiques sont peu marqués. Les courbes immédiatement au-dessus indiquent la température de la soudure froide du couple de mesure de température. Les courbes supérieures sont données par le montage différentiel, on remarque que la différence de température entre les deux creusets est anormalement grande pour l'essai 8 D; au-dessous de 200°, la courbe 8 D indique un phénomène endothermique alors que sur la courbe 12 D, il est exothermique. Deux réactions exothermiques sont bien visibles, l'une aux environs de 600° et l'autre vers 800°, puis il y a vers 850°-880° une réaction endothermique, et finalement une réaction exothermique apparaît au-dessus de 900°, elle est anormalement importante pour la courbe 12 D. Les anomalies de la courbe différentielle : réaction trop violente, trop grande différence de température entre les deux creusets et non-identité des phénomènes et des températures dans ces deux essais, doivent être attribuées aux gaines de protection des couples et aux contractions de la substance au cours du chauffage.

L'importance des réactions peut cependant se mesurer en sachant que 10 millimètres de déviation correspondent approximativement à :

7,5°	à	100°
6°	à	300°
5,5°	à	500°
5°	à	750°
4,5°	à	1000°

(Ces chiffres ont été calculés en se basant sur la force électromotrice par degré d'un couple platine-platine rhodium à différentes températures.)

Les courbes de la figure 3 doivent être comparées à celles qui sont

obtenues, figure 4, par la méthode des forces électro-motrices constantes en opposition.

AB, CD, EFG sont les courbes de déviation du galvanomètre en fonction de la température de 0° à 400°, de 350° à 750° et de 700° à 1000°; deux phénomènes thermiques sont bien visibles, l'un sur CD et l'autre sur EFG.

Les courbes HI sont les déviations par intervalle de temps qui, pour l'essai 11, a été la minute, et pour l'essai 38, la demi-minute; les anomalies peu ou pas visibles de AB sont bien mises en relief sur HI et les deux réactions de combinaison donnent des pointes caractéristiques.

Les courbes de température des soudures froides sont tracées sur la figure 4; on remarquera qu'elles sont presque rectilignes.

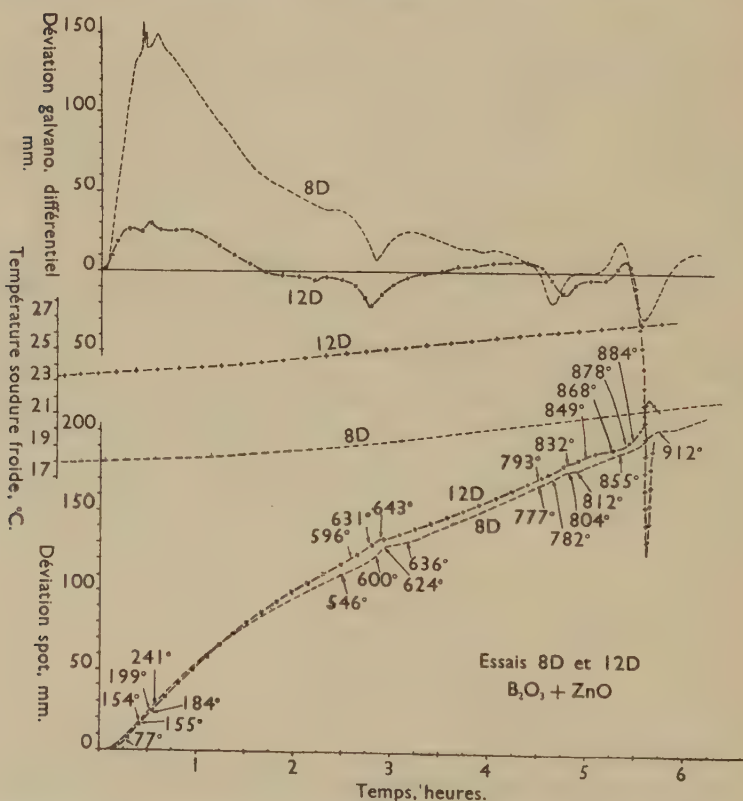


FIGURE 3.

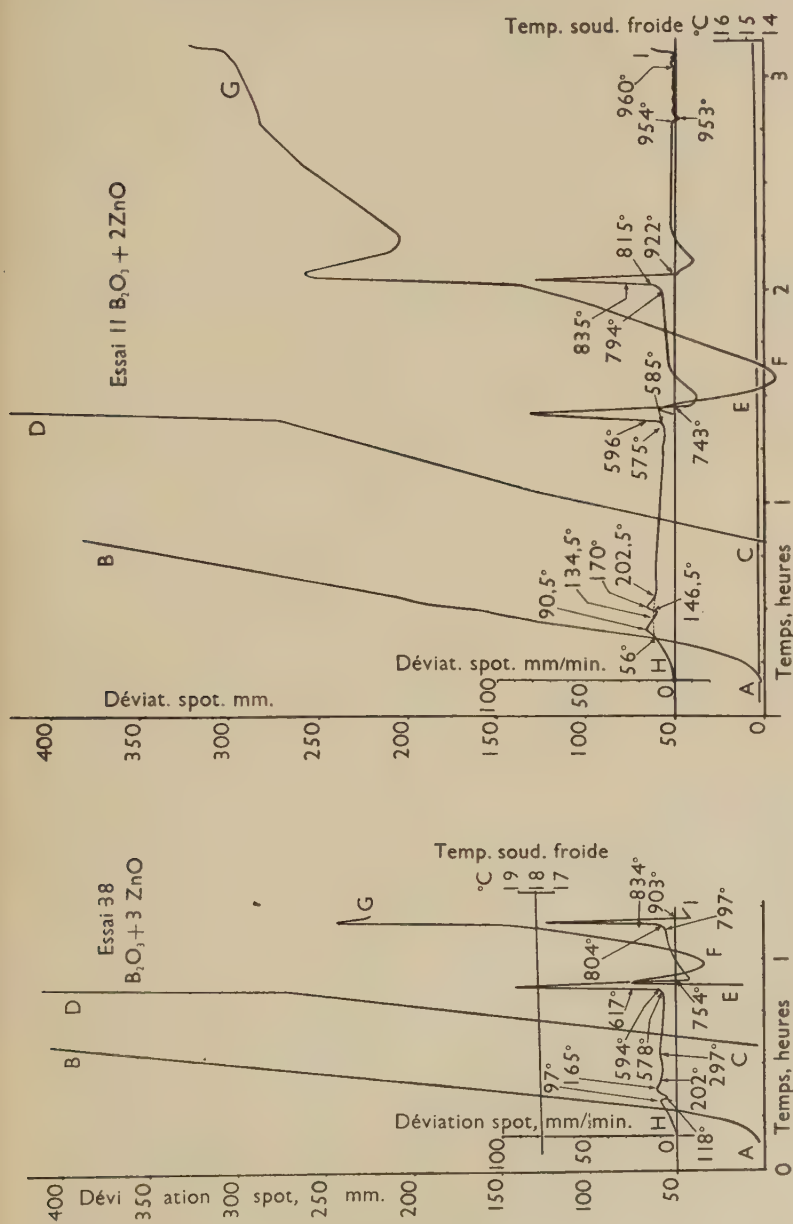


FIGURE 4.

La comparaison de ces deux figures met en évidence les avantages de la méthode des forces électro-motrices constantes en opposition sur la méthode différentielle.

1° La mesure de température se fait avec une plus grande précision.

2° Le travail est plus simple et moins astreignant du fait qu'il n'y a qu'un galvanomètre à observer.

3° Le gain de temps est appréciable; la vitesse de chauffage qui n'est plus limitée, a permis de faire des essais en 3 heures et même en moins de 1 h. 1/2 au lieu de 6 heures.

CHAPITRE II

APPAREILLAGE

A) CHAUFFAGE

Four :

Le programme de travail comportait trois types d'essais : analyses thermiques par les deux méthodes décrites, dévitrification, et étalonnage du nouveau système de mesure des températures.

La forme et l'isolement du four devaient donc répondre à un certain nombre de caractéristiques bien définies :

- a) Être plus haut que large;
- b) Bon isolement thermique;
- c) Gros volant calorifique.

Ces conditions mettent le creuset à l'abri des variations accidentelles du courant de chauffage et de la température extérieure, et diminuent, dans une large mesure, le refroidissement dû à la nécessité d'ouvrir le four pour faire des observations.

La courbe d'échauffement est très régulière, mais il est presque impossible de faire un essai à une température constante, le four n'atteignant une température constante qu'après plusieurs heures.

La figure 1 montre une coupe du four; les creusets y sont placés pour un essai par la méthode différentielle. Quand l'autre méthode est utilisée, le creuset est maintenu vers le milieu du four par un creuset renversé de dimensions plus petites.

Dans les deux cas, la répartition de la chaleur est bonne dans la substance, sauf à la partie supérieure qui rayonne vers le couvercle.

A la suggestion de M. Billy, les fils de résistance d'un diamètre de 1,8 mm, ont été maintenus en place et protégés contre l'action néfaste du Kieselguhr commercial et de l'amiante par une couche d'oxyde de chrome. Le bobinage est empâté dans une bouillie épaisse à laquelle on ajoute, pour diminuer le retrait, de l'oxyde calciné à 1500°.

Après cuisson, la conductibilité thermique de cet enduit est satisfaisante; il n'y a jamais d'affaissement des spires et la corrosion du fil, après plusieurs centaines d'heures de chauffage, est insignifiante.

Courant :

Le réglage du courant se fait par un transformateur à plusieurs prises, qui permet d'obtenir facilement 25 à 75 volts avec une intensité pouvant aller jusqu'à 30 ampères.

B) MESURE DES TEMPÉRATURES AVEC F.E.M. CONSTANTES EN OPPOSITION**Couples :**

Chromel-Alumel, diamètre 1 millimètre. Voir les détails complémentaires dans la seconde partie du travail.

Contacts :

a) *Contact entre la soudure du thermocouple et la substance.* Les phénomènes thermiques seront d'autant plus visibles que le contact entre la soudure et la substance sera plus intime. Ce contact est difficile à obtenir :

1° Parce que le chauffage provoque une contraction très importante de la substance et qu'il est nécessaire que le contact reste suffisant, à haute température, à la fois entre le creuset et la substance et entre cette dernière et le couple;

2° Parce que le thermocouple qui est fragile, ne peut être placé dans le creuset au moment du remplissage. Cette opération se fait en tassant le produit pulvérulent ajouté en trois ou quatre fois. Ce tassement qui correspond à une pression d'environ 2 kg. par cm^2 est indispensable. On creuse alors un trou dont le diamètre correspond à celui du couple dans la substance tassée, puis, après introduction de la soudure au fond de ce puits, on en comprime le pourtour au moyen d'une tête de clou. Enfin, on descend aussi délicatement que possible le creuset dans le four, en laissant du jeu aux deux fils du couple, afin que la soudure ne soit pas déplacée par les contractions dont nous avons parlé plus haut.

Si le contact est mauvais, ou si la substance se fendille et provoque un isolement de la masse qui adhère au thermocouple, les courbes du chauffage et de l'augmentation de température par intervalle de temps prennent de nouveaux aspects :

Les crochets sont alors remplacés par une ou plusieurs ondulations ainsi qu'on le verra sur la figure 5. Dans l'essai n° 2 qui a bien réussi, la réaction semble commencer à 797°, elle est nette à 804° et très rapide à partir de 835°, en 5,5 minutes, la température monte à 901°. Dans l'essai N° 5, le contact est mauvais, la réaction commence à 807°, elle reprend à 863° pour arriver paresseusement

après 38 minutes à 911°. Ces accidents peuvent être évités en prenant certaines précautions signalées plus loin.

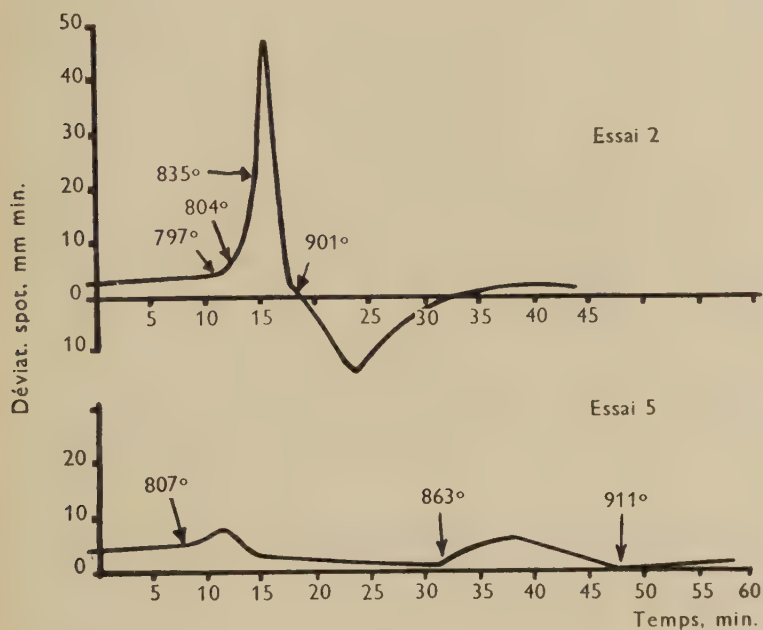


FIGURE 5.

b) *Contact entre les fils du couple et le four.* M. Ribaud (2) signale qu'à haute température, la porcelaine et la terre réfractaire sont plus ou moins conductrices du courant.

Les fils de couple doivent donc être protégés par de la silice, seule substance qui soit parfaitement isolante à haute température.

Nous avons remarqué qu'à 1000°, l'erreur pouvait atteindre 40 μ V par contact des fils nus avec le bord du four. La paroi de ce dernier est recouverte, il est vrai, d'un enduit d'anhydride borique, ce qui augmente la conductibilité.

Il est à noter que le chauffage se fait par un courant alternatif à 50 périodes; il y a donc un redressement du courant.

CHAPITRE III

OPÉRATIONS

Les deux méthodes d'investigation thermique ont été utilisées pour le mélange $B_2O_3 + ZnO$. Les mélanges d'autres compositions ont été étudiés par le système de mesure des forces électro-motrices constantes en opposition.

1. MESURE

Les observations à faire au cours d'un essai sont :

- a) Noter les déviations du galvanomètre toutes les 30 secondes;
- b) Incrire toutes les demi-heures la température des soudures froides;
- c) Observer la pression barométrique.

Avec un peu d'habitude, la lecture du galvanomètre peut être faite à 1 seconde près, la précision est donc de 1/30. La meilleure précision de lecture est obtenue pour des déviations du spot de 5 à 15 mm par demi-minute; on arrive, en effet, à apprécier le 1/4 mm pour des déviations allant jusqu'à 8 mm par demi-minute, et le 1/2 mm jusqu'à 15 mm par demi-minute. Ces déviations correspondent à un échauffement compris entre 9° et 25° par minute. Il y a cependant avantage à se limiter à une vitesse de 14° à 15° par minute de façon à mieux situer le début des anomalies.

Les renseignements donnés par la courbe des températures manquent d'intérêt quand le coefficient angulaire de sa tangente est grand, car seules les réactions de grande importance thermique sont facilement visibles et des phénomènes engendrant de petites variations calorifiques risquent de passer inaperçus.

L'expérience montre qu'il en est ainsi dès que le spot se déplace de plus de 3 mm par intervalle de temps; c'est alors que la courbe des accroissements par intervalle de temps rend le plus de service, mais il ne faut pas essayer d'interpréter des variations d'accroissement inférieures à 1 mm si elles ne se répètent pas au moins trois fois; elles proviennent en général de causes extérieures : retard, erreurs de lectures, etc.

2. ANOMALIES DES COURBES

La courbe de température est croissante pendant l'échauffement et décroissante au refroidissement ; toute irrégularité provient d'une anomalie ou d'un accident. Il est parfois difficile de distinguer l'un de l'autre si l'expérience n'est pas répétée.

Les anomalies peuvent être suivant le cas :

Une fusion ou une solidification ;

Une ébullition ;

Une réaction chimique ou une décomposition ou une variation de coefficient (point de transformation).

A) Classement des anomalies.

Anomalies de faible importance thermique.

Elles sont caractérisées par :

a) Début de l'anomalie ;

b) Température à laquelle la déviation anormale est maximum ou minimum ;

c) Fin de l'anomalie.

Quand la cassure de la courbe manque de netteté, les différents points de l'anomalie sont plus facilement relevés sur la courbe des déviations par intervalle de temps.

Anomalies de grande importance thermique : réactions ou décompositions.

Les points déterminés sont les suivants :

a) Température du début de l'anomalie ;

b) Température à laquelle elle devient nette ;

c) Température à laquelle le dégagement de chaleur devient brutal ;

d) Température maximum atteinte par la réaction.

La précision des deux premiers points, et particulièrement du premier, dépend en grande partie de l'opérateur ; ils sont donc plus ou moins exacts et n'ont été relevés que dans le cas où une approximation suffisante pouvait être donnée, la courbe de déviation par intervalle de temps sert principalement à leur détermination.

Le quatrième point peut être relevé directement sur la courbe des températures quand cette dernière passe par un maximum, ou sur celle qui en est dérivée quand ce maximum n'existe pas. (A ce moment, la courbe dérivée passe par un minimum.)

Points de fusion ou de solidification.

Dans certains cas, la courbe des températures sert seule à la détermination de ces anomalies. Dans d'autres cas, on se base sur celle des déplacements par intervalle de temps.

Les points dont la température n'a pu être estimée avec précision, parce que la courbe ne présente pas d'aspérités caractéristiques, ne sont pas indiqués dans les tableaux des résultats qui se trouvent plus loin.

B) Influence du gradient de température sur les anomalies.

Par suite de la médiocre conductibilité thermique des mélanges B_2O_3-ZnO , la partie de la substance en contact avec le creuset se trouve être à une température supérieure à celle du centre de la masse où est placée la soudure du thermocouple. Il s'établit ainsi un gradient thermique.

Les réactions se produisent d'abord à la périphérie. La chaleur dégagée par elles augmente le gradient de température, ce qui accélère la montée du thermocouple avant que la réaction n'atteigne son voisinage immédiat.

Lorsqu'elle y parvient, la température augmente brusquement.

C'est la température qui précède immédiatement celle de l'accroissement brusque qui est prise comme étant la température de démarrage de la réaction.

3. DIAGRAMMES THERMIQUES.

A) Diagrammes thermiques des matières premières.

1. OXYDE DE ZINC.

L'essai a été fait sur 45 g. d'oxyde de zinc.

La courbe thermique ne présente aucune particularité, si ce n'est, entre 60° et 105° , une petite irrégularité (fig. 6).

2. ANHYDRIDE BORIQUE.

J'ai utilisé l'anhydride borique en poudre, appelé dans le commerce « acide borique fondu pur pulvérisé ». Cet anhydride

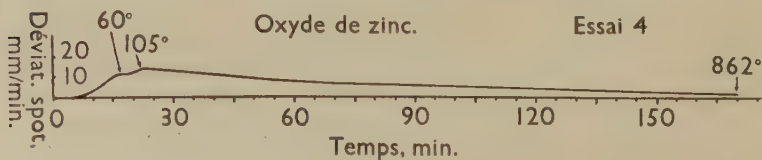


FIGURE 6.

n'est pas rigoureusement pur et contient un pourcentage d'eau assez variable provenant de sa préparation et des manipulations ultérieures.

Il est impossible, dès que la température dépasse 250°, de faire un diagramme thermique sur le produit commercial. En effet, la substance très visqueuse se met à mousser et déborde du creuset.

a) *Au-dessous de 200°*. On note deux montées de température assez rapides; elles sont caractéristiques de certaines fabrications d'anhydride borique très finement pulvérisées (voir fig. 7) et on les trouve assez souvent dans les essais faits sur des mélanges contenant de l'anhydride borique.

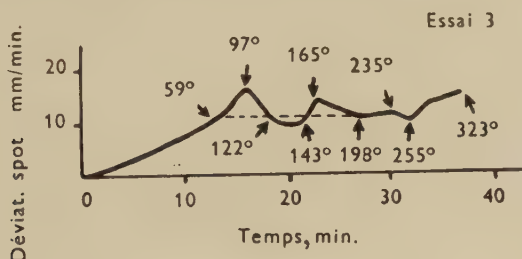


FIGURE 7.

Essai thermique sur 35 g. d'anhydride borique en poudre.

TABLEAU I

Essai N°	1 ^{re} Anomalie			2 ^e Anomalie		
	Début °C	Rapide jusqu'à °C	Fin °C	Début °C	Rapide jusqu'à °C	Fin °C
12	—	—	—	155	167	188
13	56	97	107	144	171	193
14	62	102	112	151	165	187
3	59	97	122	143	165	198
Moyenne des 3 derniers essais	59	99	114	146	167	193
Ecart des 3 derniers essais	± 3	± 3	± 8	± 5	± 5	± 6

Les écarts avec les chiffres moyens sont plus petits que les déviations du spot pendant l'intervalle de temps.

b) *Au-dessus de 200°*. Pour pouvoir continuer le diagramme thermique jusqu'à fluidité totale, j'ai fait plusieurs essais sur de l'anhydride borique qui avait été préalablement fondu. Pour cela, je l'avais versé, par petites quantités, dans un creuset porté à 1100°.

Après refroidissement à une vitesse de 150° à l'heure environ, on obtient vers 250° une anomalie dans la courbe d'échauffement (v. fig. 8).

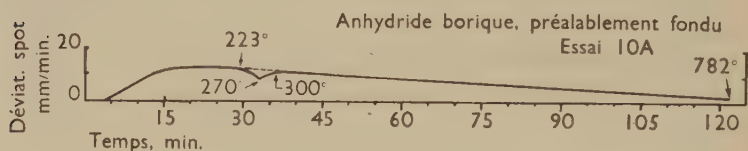


FIGURE 8.

Essai thermique sur 35 g. d'anhydride borique préalablement fondu.

TABLEAU II

Essai N°	Anomalie			
	Début °C	Maximum °C	Fin °C	Vitesse d'échauffement °C par minute
10 A	233	270	300	10
10 B	259	267	299	8
10bisA	246	274	301	10
10bisB	230	266	294	17
Moyenne	242	269	299	
Ecart maximum	+ 17 — 12	+ 5 — 3	+ 2 — 5	

En opérant par refroidissement, les résultats ont été médiocres, mais l'essai 10bisC présente de l'intérêt (voir fig. 9).

Essai 10bisC { Le début est à 283°.
Le maximum de 274° à 266°.
La fin à 259°.
Vitesse de refroidissement d'environ 16° à la minute.

Comme on l'a vu sur les figures 8 et 9, il y a une absorption de chaleur à l'échauffement, et un dégagement de chaleur au refroidissement.

Pendant le refroidissement, j'ai pu faire une remarque intéressante : au moment où il s'est produit dans la masse un craquement violent, vers 250° , la température est remontée d'environ $0,5^{\circ}$ pendant une ou deux secondes.

Le fendillement de la masse s'accompagne donc d'un dégagement de chaleur, mais cette observation ne peut être faite que si la fente qui se produit passe par la soudure du thermocouple.

D'autre part, DUMAS (3) avait remarqué que les bords de la cassure émettent, même à la lumière du jour, une lueur visible pendant un court instant. Peut-être y a-t-il une relation entre les deux phénomènes, le faible effet thermique n'étant observable que dans les conditions fortuites qui viennent d'être indiquées.

ANHYDRIDE BORIQUE FONDU.

Bibliographie sur le point de transformation.

Sans aucun doute, l'inflexion de la courbe d'échauffement de l'anhydride borique fondu (fig. 9) est en relation avec le point de transformation. Les températures données par les auteurs sont assez différentes.

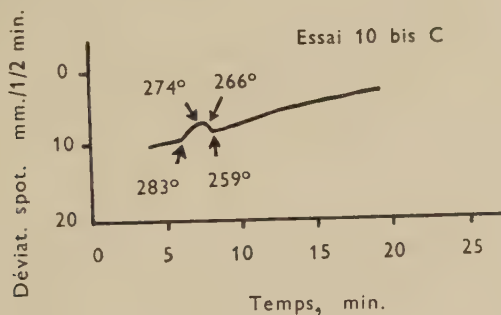


FIGURE 9.

SAMSOEN (9) observe que le coefficient de dilatation linéaire du verre d'anhydride borique, qui est de 19.10^{-6} à 240° passe à 205.10^{-6} à 245° .

D'après SAMSOEN et MONDAIN-MONVAL (10) la courbe des chaleurs spécifiques est discontinue; à 218° , elle passe de $0,302$ à $0,344$. La chaleur de transformation serait de $2,3$ cal. par g.

COUSEN et TURNER (11) déterminent par dilatométrie le point de ramollissement qui se trouve à 290° .

TAMMAN et BANDEL (12) étudient la dilatation sous pression. La cassure de la courbe se produit à :

$t = 247^{\circ} + 0,02 p - 3 \cdot 10^{-6} p^2$, [$p = \text{Kg/cm}^2$], mais il peut y avoir un décalage de 15° à 20° entre la courbe de montée et celle de descente, décalage qui est en relation avec les vitesses de chauffage et de refroidissement.

SPAGHT et PARKS (13) publient des courbes du coefficient de dilatation qui donnent les renseignements suivants : dans le cas d'anhydride borique bien recuit, par refroidissement de 5° à l'heure à partir de 300° , la variation commence à 190° ; elle est rapide de 205° à 240° et cesse à 250° environ.

Pour un refroidissement de 25° à l'heure, elle débute à 195° ; elle est rapide de 240° à 245° et la fin est à 255° .

Après une trempe préalable, il y a d'abord contraction de 150° à 220° , puis dilatation rapide de 225° à 250° ; la fin semble être à 255° .

D'après un autre travail de PARKS et SPAGHT (14), la variation du coefficient de viscosité paraît se trouver à 267° .

RENCKER a trouvé, par l'étude de la plasticité (15) une variation brusque à 210° ; par dilatation (16) au dilatomètre Chevenard, une variation du coefficient de dilatation à 245° - 260° (le phénomène est beaucoup plus visible quand la vitesse de chauffage est de 6° par minute au lieu de 2°). Par analyse thermique différentielle (17) il a déterminé que le phénomène endothermique se manifeste à partir de 215° et par dilatation cubique (18 et 19), dans un picnomètre à mercure, que le changement de volume se fait à 207° . Il semble donc que la variation des propriétés physiques se produit à des températures assez différentes.

On remarquera avec RENCKER que les méthodes « dynamiques » donnent des points de transformation beaucoup plus élevés que les méthodes « statiques ». De plus, l'état de trempe provoque un retard des anomalies. C'est pourquoi les inflexions que nous avons trouvées dans nos courbes (tableau II) et qui sont dues, sans aucun doute, au point de transformation, se situent entre 266° et 274° .

Nous verrons plus loin que dans les mélanges d'anhydride borique et d'oxyde de zinc, les minima sont difficilement visibles, mais que la fin de l'inflexion peut être aperçue.

3. ACIDE BORIQUE BO_3H_3 .

J'ai voulu voir si l'acide borique, en se déshydratant et en fondant, donnait une courbe se rapprochant de celle de l'anhydride borique pulvérisé.

Les essais ont été faits sur 35 g. de substance placés dans un creuset de terre réfractaire. Le chauffage, conduit de la même

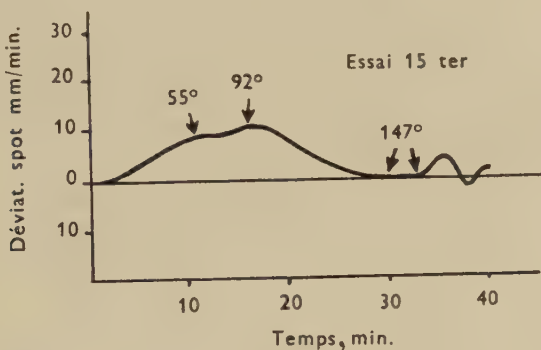


FIGURE 10.

façon que dans les expériences précédentes, était à peu près de 10° à la minute. Aucune ressemblance n'apparaît entre la figure 7 (anhydride borique) et la figure 10 donnée par ces essais.

Essai thermique sur 35 g. d'acide borique.

TABLEAU III

Essai N°	1 ^{re} Anomalie		2 ^e Anomalie	
	Début °C	Fin °C	Palier °C	Durée (minute)
15	52	76	145	5
15 ^{bis}	50	85	149	couple mal placé 5
15 ^{ter}	55	92	147	
Moyenne	52	84	147	

Deux autres essais, décrits plus loin, m'ont convaincu que la première anomalie correspond à une modification du gradient thermique.

La deuxième anomalie, caractérisée par un palier, ressemble à un point de fusion. Les ouvrages généraux (Mellor, Gmelins...) se basant sur les travaux de CARNELLEY (4) indiquent comme point de fusion 184°-186°. La différence de 40° entre cette valeur et celle

de la deuxième anomalie étant inexplicable, j'ai entrepris deux nouveaux essais dans des conditions différentes :

Les creusets ont été remplacés par un tube de verre de 25 mm de diamètre, qui a été mis dans un four déjà chaud (400°).

Pour l'essai 53, j'ai relevé la courbe d'échauffement de 25 g. d'acide borique au moyen d'un thermomètre à mercure (fig. 11).

Pour l'essai 62, la courbe a été tracée en notant, toutes les 10 secondes, les températures d'un thermocouple. Les courbes de ces deux essais se ressemblent.

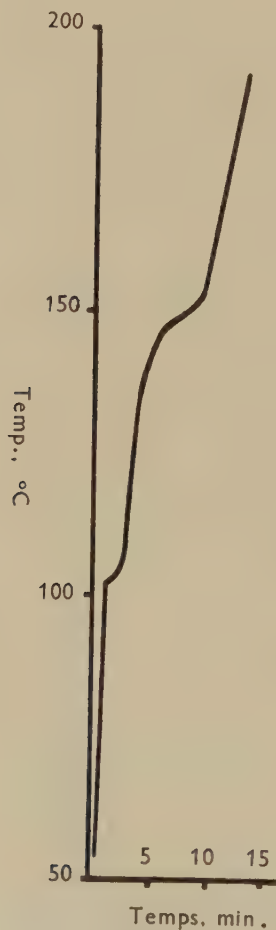


FIGURE 11.

a) Première anomalie.

Essais 53 : 103°

62 : 104°

b) Deuxième anomalie.

Essais 53 : vers 150°

62 : 154°



FIGURE 12.

c) La montée de température est trop lente entre les deux anomalies.

Les phénomènes s'expliquent de la façon suivante : la déshydratation de BO_3H_3 : $\text{BO}_3\text{H}_3 \rightarrow \text{BO}_2\text{H}$, commence dans les conditions où je me suis placé, à 103° - 104° ; c'est elle qui est cause de la modification du gradient thermique dont il a été question plus haut. La déshydratation se poursuit avec volatilisation d'un peu d'acide borique jusqu'à la fusion complète et au-delà. Vers 150° , la contraction de la substance et la fusion de la partie qui se trouve contre le tube de verre rendent les contacts si mauvais, qu'il y a un véritable arrêt d'échauffement.

La recherche du point de fusion, à la pression atmosphérique, est donc vaine puisqu'il y a décomposition.

POINT DE FUSION DE L'ACIDE BORIQUE BO_3H_3 .

Des tubes scellés, de différents diamètres, et de 65 mm de longueur utile, ont été chauffés dans un bain d'huile séparé en compartiments par plusieurs tubes de verre concentriques (fig. 12). Toutes les précautions nécessaires ont été prises pour qu'il n'y ait pas de déshydratation accidentelle lorsque l'on scelle les tubes.

Un tube de 3 mm de diamètre intérieur, contenant 0,2 g. de substance a été chauffé dans de meilleures conditions; l'élévation de température au voisinage de la fusion était de 1° par 5 minutes. Le contact entre le verre et l'acide borique avait été amélioré par une fusion préalable. Le point de fusion trouvé a été de : $172,0^\circ \pm 0,5^\circ$.

Le thermocouple qui mesurait la température a été spécialement étalonné pour cette étude par les points d'ébullition de l'eau ($100,0^\circ$) et de l'aniline ($184,5^\circ$) et par la fusion de l'étain ($231,85^\circ$). Le quart de degré pouvait être lu facilement.

4. ACIDE MÉTABORIQUE.

Les anomalies du diagramme thermique de l'anhydride borique en poudre, au-dessous de 200° , n'étant imputables, ni à l'anhydride borique, ni à l'acide borique, j'ai préparé de l'acide metaborique pour voir s'il n'en était pas la cause.

1. Préparation de l'acide metaborique.

ATTERBERG (5) l'a préparé en chauffant l'acide borique à 80° , SKIRROW (6) à 100° et NASINI et AGENO (7) et (8) à 107° .

J'ai mis 100 g. d'acide orthoborique (BO_3H_3) dans une grande capsule chauffée dans une étuve à huile. A 100° , la déshydratation

est lente, la perte de poids après 8 h. 30 est de 10 g. environ (la température étant prise dans la substance). Entre 107° et 110°, la déshydratation théorique (29,15 g.) est obtenue en une douzaine d'heures, un chauffage supplémentaire de cinq heures n'a pas apporté de modifications du poids.

L'acide métaborique formait une croûte friable qui a été broyée au mortier, puis la poudre a été remplacée pendant deux heures dans le bain d'huile, et a été versée chaude dans un flacon se bouchant hermétiquement.

2. Diagrammes thermiques.

Deux essais ont été effectués sur 25 g. d'acide métaborique; les résultats sont donnés par le tableau suivant :

Essai thermique sur 25 g. d'acide métaborique.

TABLEAU IV

Essais N°	1 ^{re} Anomalie			2 ^e Anomalie		
	Début °C	Maximum °C	Fin °C	Début °C	Maximum °C	Fin °C
51	79	102	108	135	147	173
52	86	99	103	127	149	173
Moyenne	83	101	106	131	148	173

Les diagrammes n'ont pu être continués au-dessus de 180°-185° car l'acide métaborique en contact avec le creuset donne, en fondant et en se déshydratant, de grosses bulles qui isolent la partie centrale de la substance où se prend la température.

La figure 13 montre que la première anomalie est relativement faible par rapport à la seconde, ce qui n'est pas le cas pour l'anhydride borique pur ou mélangé à de l'oxyde de zinc.

En comparant les tableaux I et VI ($B_2O_3 + ZnO$) au tableau IV, on voit que la première anomalie se produit sensiblement à la même température dans les trois cas, tandis que la deuxième est d'une vingtaine de degrés en avance pour l'acide métaborique. Néanmoins la similitude entre les figures 7, 13 et 14 est bonne.

Aucune allusion à ces deux anomalies n'est faite dans la littérature traitant cette question.

La figure 14 représente le diagramme obtenu pour un mélange de 40 g. d'anhydride borique en poudre et 10 g. d'acide métabo-

rique. Les deux anomalies sont d'importance égale, la première a lieu à la température habituelle, la seconde se produit à une température intermédiaire entre celles des constituants.

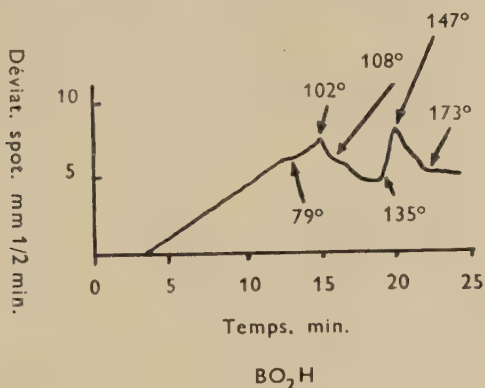


FIGURE 13.

5. CONCLUSION.

1° L'acide orthoborique donne une anomalie endothermique entre 50° et 100°.

2° Entre 50° et 100°, l'anhydride borique pulvérisé montre un phénomène inverse. Le point de fusion de l'acide borique ne se retrouve pas.

3° L'acide métaborique montre les mêmes anomalies que l'anhydride borique pulvérisé, mais à une température légèrement différente.

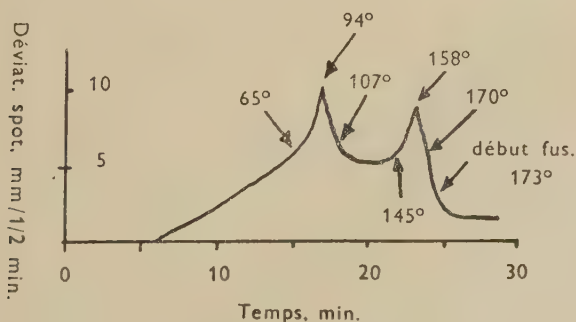


FIGURE 14.

B) Diagrammes thermiques sur des mélanges d'anhydride borique.

1. COMPOSITION DES MÉLANGES.

La composition des mélanges utilisés a été la suivante.

TABLEAU V

Mélanges	% ZnO	% B ₂ O ₃	Molécules de ZnO pour une molécule B ₂ O ₃
B ₂ O ₃ + ZnO	53,9	46,1	1
2B ₂ O ₃ + 3ZnO	63,7	36,3	1,5
B ₂ O ₃ + 2ZnO	70,0	30,0	2
2B ₂ O ₃ + 5ZnO	74,5	25,5	2,5
B ₂ O ₃ + 3ZnO	77,8	22,2	3
B ₂ O ₃ + 4ZnO	82,4	17,6	4

Les essais ont toujours été faits sur un poids total de 76 à 78 g. de poudre soigneusement mélangée, puis tassée.

Pour faire les mélanges, les poudres sont versées, après pesée, dans un flacon de 500 cm³ qui est retourné en tous sens, de façon lente et continue pendant une dizaine de minutes; l'emploi d'un mortier et d'un tamis ne donne pas de bons résultats par suite de l'hygroscopicité et du colmatage de la toile. Les secousses provoquent la ségrégation. Les poids des constituants sont calculés de manière que le nombre de molécules de chacun d'eux soit toujours dans un rapport simple (v. Tableau IV).

2. TEMPÉRATURE D'ARRÊT DES ESSAIS.

Pour chaque mélange d'anhydride borique et d'oxyde de zinc, il a été procédé à un certain nombre d'essais qui ont été arrêtés à des températures différentes, afin de pouvoir faire des déterminations physiques et chimiques.

Ces températures ne sont pas exactement les mêmes d'une série à l'autre; elles dépendent des phénomènes qui ont été enregistrés.

Les trois anomalies de la courbe d'échauffement qui se produisent entre 50° et 300°, ont une même origine (l'anhydride borique plus ou moins hydraté), elles n'ont pas été étudiées pour les raisons suivantes :

1° Les anomalies qui se produisent avant 200°-220° sont dues à de l'eau, impureté qui ne peut pas modifier les formules de constitution des borates obtenus par voie ignée à température bien supérieure;

2° Celle qui se produit entre 200° et 300° est provoquée par un changement des propriétés physiques de l'anhydride borique, sans influence sur les formules des composés qui peuvent se produire à température beaucoup plus élevée.

Les températures d'arrêt indiquées dans le tableau VI ci-dessous ont été lues au galvanomètre.

Les chiffres ont été arrondis parce qu'il faut tenir compte du gradient de température entre la périphérie et le centre de la substance.

Températures d'arrêt des essais.

TABLEAU VI

Mélanges	Essai N°	Température d'arrêt °C
$B_2O_3 + ZnO$	27	400
	26	700
	1	940
	2	900
	5	1000
$2B_2O_3 + 3ZnO$	29	400
	28	800
	6	850
	9	875
	7	960
	8	1000
$B_2O_3 + 2ZnO$	11bis *	380
	31	380
	30	800
	32	940
	11	990
$2B_2O_3 + 5ZnO$	35	350
	34	750
	33	940
	22	> 1000
$B_2O_3 + 3ZnO$	36	400
	37	750
	38	900
	23	1040
	24 *	1100
	25	1000
$B_2O_3 + 4ZnO$	39	860

* N° 11 qui a été chauffé à nouveau. ** N° 23 qui a été fondu à nouveau.

3. ANOMALIES.

1° Anomalies de faible importance thermique pour $t < 200^\circ$
dans des mélanges d'anhydride borique et d'oxyde de zinc.

TABLEAU VII

Mélanges	Essai N°	1 ^{re} anomalie			2 ^e anomalie		
		Début °C	Maxim. °C	Fin °C	Début °C	Maxim. °C	Fin °C
$B_2O_3 + ZnO$	27	—	—	—	147	171	—
	26	—	—	—	—	165(?)	—
	1	52	98	135	143	167	190
	2	55	101	133	149	165	200
	5	73	101	112	145	164	189
	Moyenne	60	100	127	148	166	193
$2B_2O_3 + 3ZnO$	29	—	—	—	152	178	—
	28	—	—	—	154	171	—
	6	77	94	117	152	167	199
	9	52	94	126	150	171	206
	7	58	98	128	143	163	197
	8	61	102	133	151	163	197
	Moyenne	62	97	126	150	168	200
$B_2O_3 + 2ZnO$	* 11bis	—	—	—	—	—	—
	31	—	109	124	124	177	—
	30	—	—	—	—	179	—
	32	—	95	102	—	176	—
	11	56	91	135	147	170	203
	Moyenne	56	98	120	136	176	203
$2B_2O_3 + 5ZnO$	35	—	93	105	105	148(?)	—
	34	—	99	110	110	151	—
	33	—	86	107	107	138	—
	22	—	—	—	—	—	—
	Moyenne	—	93	107	107	146	—
$B_2O_3 + 3ZnO$	36	59	95	118	118	156	—
	** 37	—	—	—	—	—	—
	38	—	97	118	118	165	193
	23	64	80	101	101	149	178
	24	—	—	—	—	—	—
	25	48	84	139	139	167	228
	Moyenne	57	89	119	119	159	197
$B_2O_3 + 4ZnO$	39	81	103	124	124	171	204

* Chauffé auparavant à 1000° .

** Observations non faites.

2° Anomalie entre 200° et 300°.

TABLEAU VIII

Mélanges	Essai N°	Anomalie			Vitesse moyenne d'échauffement entre début et fin de l'anomalie
		Début °C	Maxim. °C	Fin °C	
$B_2O_3 + ZnO$	27	229	—	301	15
	26	181	265	300	15
	1	195	263	317	9
	2	200	—	317	9
	5	210	—	343	10
	Moyenne	203	264	316	
$2B_2O_3 + 3ZnO$	29	187	—	304	15
	18	179	—	307	15
	6	199	256	311	9
	9	216	265	309	10
	7	197	—	297	10
	8	197	253	293	10
	Moyenne	194	258	304	
$B_2O_3 + 2ZnO$	* 11 bis	—	—	—	11
	31	193	—	311	16
	30	—	—	303	15
	32	176	—	298	15
	11	—	—	—	10
	Moyenne	185	—	304	
$2B_2O_3 + 5ZnO$	35	—	—	—	14
	34	—	—	294	14
	33	—	—	287	15
	22	—	—	300	11
	Moyenne	—	—	294	
$B_2O_3 + 3ZnO$	36	193	—	293	15
	37	—	—	—	12
	38	202	—	297	16
	23	204	—	299	16
	* 24	—	—	—	12
	25	228	253	309	18
	Moyenne	207	253	300	
$B_2O_3 + 4ZnO$	39	—	—	—	15

* La substance a été chauffée à 1000° lors d'un précédent essai.

3^o Premier dégagement thermique.

Un certain nombre d'essais ont été arrêtés avant 400°; ils ne sont pas mentionnés dans le tableau IX ci-dessous.

TABLEAU IX

Mélanges	Essai N ^o	Début ano- malie °C	Ano- malie nette °C	Réac- tion brut. °C	Temp. max. °C	Durée réact. min.	Vit. du chauff. avant la réac- tion, °C par minute	Remarque
$B_2O_3 + ZnO$	26	575	589	619	700	3	10	
	2	567	576	590	654	8	6	
	5	576	583	610	654	5 ½	7	
	42	575	589	618	742	2 ½	13	
	Moyenne	574	584	609	—	—	—	
$2B_2O_3 + 3ZnO$	28	574	582	623	798	3	12	
	6	578	588	594	699	5	6	
	9	564	578	602	690	6	6	
	7	570	587	601	710	6	7	
	8	579	587	609	742	5	7	
	44	574	593	619	819	2 ½	14	
	Moyenne	573	586	608	—	—	—	
$B_2O_3 + 2ZnO$	30	576	585	593	803	2 ½	12	
	32	579	587	616	786	2 ½	12	
	11	575	585	596	743	5	6	
	46	576	592	605	832	3	13	
	Moyenne	577	588	603	—	—	—	
$2B_2O_3 + 5ZnO$	34	580	591	614	754	4 ½	10	
	33	582	590	613	771	3 ½	12	
	22	581	592	605	735	6	9	
	Moyenne	581	591	611	—	—	—	
$B_2O_3 + 3ZnO$	37	564	578	596	753	4 ½	11	
	38	578	594	617	754	3	13	
	23	566	587	617	764	5 ½	10	
	* 24	—	673	—	687	1	12.....	Réchauff. essai 23.
	* 25	533	549	572	739	5	13.....	Mauv. cont. av. couple
	Moyenne	569	586	610	—	—	—	
$B_2O_3 + 4ZnO$	39	579	591	612	701	3	8	

* Les chiffres n'ont pas été utilisés pour le calcul des moyennes.

4° Deuxième dégagement thermique.

Les essais qui ont été arrêtés à des températures plus basses que celles auxquelles se produit le phénomène exothermique, n'ont pas été inscrits dans le tableau X ci-dessous.

TABLEAU X

Mélanges	Essai N°	Début réac- tion °C	Réac- tion nette °C	Réac- tion brutal ^e °C	Temp. max. °C	Durée réact. min.	Vitesse chauff. avant la réaction °C par min.	Remarque
$B_2O_3 + ZnO$	1	789	800	825	937	4½	3	Mauvais contact *
	2	797	804	835	901	5½	3	
	5	—	807	—	911	38	3½..	
	42	787	806	832	979	3	11	
	Moyenne	791	804	831	—	—	—	
$2B_2O_3 + 3ZnO$	7	802	—	824	898	10	3	Mauvais contact *
	8	782	—	—	892	40	3....	
	44	785	798	836	961	3	11	
	Moyenne	790	798	830	—	—	—	
$B_2O_3 + 2ZnO$	32	—	—	845	945	1½	12....	Réaction très brusque.
	11	794	815	835	922	4½	6	
	46	787	799	844	900	3	11	
	Moyenne	791	807	838	—	—	—	
$2B_2O_3 + 5ZnO$	33	—	775	—	938	9½	9....	Mauvais contact interm ^t *
	22	—	—	839	920	2	9	
	Moyenne	—	775 ?	839	—	—	—	
$B_2O_3 + 3ZnO$	38	797	804	834	903	2½	10½	Déjà chauffé précéd ^t à 1000°. Réaction nette violente mauvais contact.
	23	805	810	848	907	5	9	
	24 **	—	892	—	900	1	7....	
	25 **	818	831	842	885	5½	7....	
	Moyenne	801	807	841	—	—	—	
$B_2O_3 + 4ZnO$	39	792	801	813	858	3	11	

* Diagramme du type essai 5 (fig. 2).

** Les chiffres n'ont pas été employés pour la moyenne.

5° *Anomalies au-dessus de 950°.*

a) *Anomalie.* Si l'on prolonge l'analyse thermique après le deuxième dégagement de chaleur, on observe parfois une petite anomalie se produisant avant la fusion. Cependant, l'anomalie se retrouvant dans un grand nombre d'essais, et dans un intervalle de température relativement restreint (voir tableau XI), il ne paraît pas douteux qu'il doive être attribué à un phénomène thermique, celui-ci étant toutefois de faible importance.

TABLEAU XI

Essai N°	Composition mélange	Température anomalie °C
5 42	$B_2O_3 + ZnO$	— —
8 44	$2B_2O_3 + 3ZnO$	— 959
12 46	$B_2O_3 + 2ZnO$	— —
22 48	$2B_2O_3 + 5ZnO$	963 962
23 24 25 49	$B_2O_3 + 3ZnO$	967 — 977 970
50	$B_2O_3 + 4ZnO$	976

b) *Point de fusion.* Le dégagement de chaleur dû à la seconde réaction était parfois si violent que la température de la substance atteignait le point de fusion et s'y maintenait pendant quelques instants (environ 1/2 min.) puis redescendait plus ou moins vite jusqu'à rétablissement de l'équilibre thermique entre la substance et le four; après quoi, le chauffage n'ayant pas été interrompu, la température remontait jusqu'au point de fusion (fig. 15).

Dans un grand nombre de cas, la température de fusion n'était pas stable, elle oscillait de plusieurs degrés. Ces oscillations ont pu être attribuées à des irrégularités de descente de la substance au fond du creuset dues à des accrochages des portions non encore fondues. Ces irrégularités sont visibles sur les figures 16, 17, 18, 19 et 20 représentant les courbes de fusion des mélanges $2\text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{ZnO}$, $\text{B}_2\text{O}_3 + 2\text{ZnO}$, $3\text{B}_2\text{O}_3 + 5\text{ZnO}$, $\text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{ZnO}$ et $\text{B}_2\text{O}_3 + 4\text{ZnO}$.

Il arrivait aussi que la majeure partie du contenu du creuset fonde à une température plus ou moins constante en donnant un liquide très visqueux, contenant en suspension de petits grains solides qui se dissolvaient lentement au cours de l'échauffement progressif. Le liquide devenait homogène et fluide à une température bien supérieure au point de fusion.

Parfois, la solubilité totale ne pouvait être atteinte sans diminuer la pureté du liquide, par suite de l'attaque des creusets réfractaires.

Le tableau XII résume les différentes observations relatives aux points de fusion.

c) *Refroidissement*. Les mélanges riches en anhydride borique : $\text{B}_2\text{O}_3 + \text{ZnO}$, $2\text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{ZnO}$, $\text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{ZnO}$ donnent un verre lorsque la substance fondue est refroidie à une vitesse de $10^\circ\text{-}12^\circ$ à la minute. Aucun phénomène thermique n'est évidemment visible, du moins aux environs du point de fusion.

La formule $\text{B}_2\text{O}_3 + 2\text{ZnO}$ paraît être la composition la plus riche en oxyde de zinc compatible avec la formation d'un verre, dans les conditions de refroidissement de ces essais.

Par contre, les courbes thermiques des mélanges riches en oxyde de zinc : $2\text{B}_2\text{O}_3 + 5\text{ZnO}$, $\text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{ZnO}$, $\text{B}_2\text{O}_3 + 4\text{ZnO}$ montrent des anomalies. La présence de liquide assez fluide et homogène a été constatée à 1004° pour la composition $2\text{B}_2\text{O}_3 + 5\text{ZnO}$; à 998° , la température est brusquement remontée à 1002° et j'ai pu constater qu'il y avait eu surfusion suivie de solidification complète. L'homogénéité vers 1000° peut s'expliquer par un retard à la décomposition du liquide.

Le mélange $\text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{ZnO}$ a montré deux surfusions successives; la solidification accompagnée de décomposition peut se manifester à différentes températures suivant des conditions de refroidissement déterminées difficiles à préciser, et peut se faire en un ou plusieurs temps.

Pour $\text{B}_2\text{O}_3 + 4\text{ZnO}$, aucune surfusion n'a été constatée; la pente

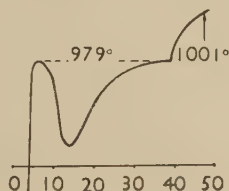
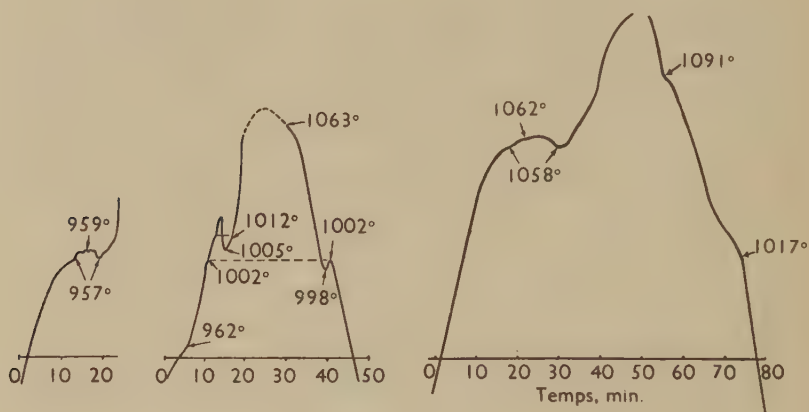
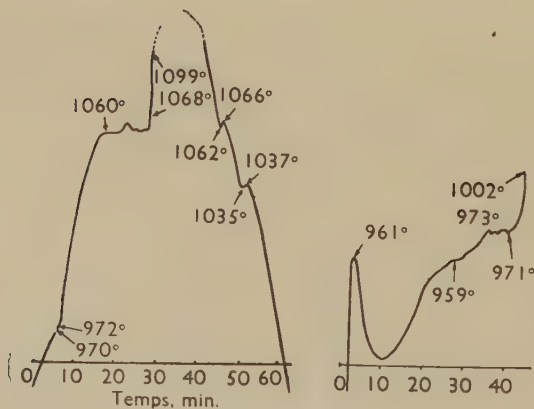


FIGURE 15.



FIGURES 16, 17, 18.



FIGURES 19-20.

de la courbe devient plus faible de 1091° à 1017°. La décomposition du liquide a été continue et a accompagné la solidification, probablement parce que la fusion n'avait pu être poussée assez loin pour dissoudre les particules d'oxyde de zinc en excès qui ont servi de centre de cristallisation et de décomposition.

Les phénomènes thermiques qui se sont produits au refroidissement sont inscrits dans le tableau ci-dessous :

TABLEAU XII

N° essai	Mélange	Pts de Fus. °C	Moyenne Pts Fusion °C	Fusion com- plète °C	Refroidissement
5	$B_3O + ZnO$	983	981 ± 2	—	formation verre
42		979		1001	» »
8	$2B_2O_3 + 3ZnO$	970	971 ± 1	—	» »
44		972		1002	» »
11	$B_2O_3 + 2ZnO$	960	959 ± 1	—	cristallisation
46		957		1063	formation verre
		959			
48	$2B_2O_3 + 5ZnO$	$\left. \begin{array}{l} 1005 \\ 1012 \end{array} \right\}$	1009 ± 3	1104	fin surfusion 998° remontée à 1002°
24	$B_2O_3 + 3ZnO$	—	—	—	fin surfusion 962° remontée à 999°
25		—	—	—	fin surfusion 1001° remontée à 1020°
49		1060	1060	1099	$\left\{ \begin{array}{l} 1^{\text{re}} \text{ surfusion } 1062^\circ \\ \text{remontée à } 1066^\circ \\ 2^{\text{e}} \text{ surfusion } 1035^\circ \\ \text{remontée à } 1037^\circ \end{array} \right.$
50	$B_2O_3 + 4ZnO$	$\left. \begin{array}{l} 1058 \\ 1062 \end{array} \right\}$	1060 ± 2	1117 non ho- mogène	décomposition continue de 1091° à 1017°

4. POINTS DE TRANSFORMATION DES VERRES BORAZINCIQUES.

Les trois verres obtenus par refroidissement des différents mélanges ayant servi à établir les points de fusion ont été utilisés pour rechercher les points de transformation.

Après vérification de la non-cristallisation, par refroidissement

d'environ 10° par minute, le thermocouple a été soigneusement centré et le refroidissement effectué à une vitesse de $2,5^{\circ}$ par minute aux environs de la température de transformation. Après complet refroidissement, le creuset a été réchauffé et les résultats suivants ont été obtenus.

TABLEAU XIII

Essai	Composition du verre	Point de transformation Effet thermique $^{\circ}\text{C}$			Chauffage avant le point de transfor- mation $^{\circ}\text{C}/\text{min.}$
		Début	Maximum	Fin	
43	$\text{B}_2\text{O}_3\text{ZnO}$	543	569	589	11
45	$2\text{B}_2\text{O}_33\text{ZnO}$	531	550	572	12
47	$\text{B}_2\text{O}_32\text{ZnO}$	547	561	574	10,5

Le phénomène est endothermique. La dépression de la courbe de déviation par intervalle de temps pour les essais 43 et 45 est de la même importance que celle donnée par l'anhydride borique fondu; pour l'essai 47, elle est moins forte. Au cours de ces déterminations, les tendances à la cristallisation ont été les suivantes :

- a) Nulles pour le verre $\text{B}_2\text{O}_3\text{ZnO}$;
- b) Le verre $2\text{B}_2\text{O}_33\text{ZnO}$ a montré quelques amorces de cristallisation vers 710° ;
- c) Pour le verre $\text{B}_2\text{O}_32\text{ZnO}$, la cristallisation de la plus grande partie de la substance a eu lieu à 765° .

CHAPITRE IV

DISCUSSION DES RÉSULTATS DE L'ANALYSE THERMIQUE ENTRE 50° ET 950°

A. Anomalies au-dessous de 200°.

L'examen de toutes les courbes montre que les deux premières anomalies sont exothermiques.

La vitesse du chauffage ne semble pas avoir d'influence sur les températures des anomalies. La composition des mélanges a une grande importance :

1° Tant que la proportion d'oxyde de zinc ne dépasse pas 70 % c'est-à-dire pour les mélanges $B_2O_3 + ZnO$, $2B_2O_3 + 3ZnO$ et $B_2O_3 + 2ZnO$, les chiffres moyens sont très stables et voisins de ceux trouvés pour l'anhydride borique en poudre, sauf celui qui correspond à la fin de la première anomalie ;

2° L'écart entre la fin de la première anomalie et le début de la seconde, qui est de 30° environ pour l'anhydride borique, n'est que de 20° pour les borates contenant moins de 70 % d'oxyde de zinc et tombe à zéro pour un pourcentage d'oxyde de zinc supérieur à 75 %.

L'oxyde de zinc semble jouer le rôle de diluant dans toutes ces anomalies qui sont, comme il l'a été établi pour l'anhydride borique pulvérisé, dues à la présence d'acide métaborique.

B. Anomalies entre 200° et 300°.

Le phénomène est alors endothermique et de faible intensité. Cependant, le tableau VIII montre qu'il est visible dans le plus grand nombre d'essais et surtout à la fin de l'anomalie.

La vitesse de chauffage ne paraît pas avoir une grande importance, tout au moins lorsqu'elle est comprise entre 9° et 18° par minute.

En comparant les chiffres des tableaux XII et XIII, on voit que le phénomène thermique dû au point de transformation de l'anhydride borique se retrouve assez bien dans les mélanges oxyde de zinc — anhydride borique. Les divergences de température peuvent

être attribuées à deux causes : la présence d'oxyde de zinc qui joue le rôle de diluant et la différence de compacité, la masse ayant été fondue au préalable pour l'anhydride borique tandis qu'elle est poreuse pour les mélanges.

C. Anomalie thermique entre 550° et 800°.

Le phénomène exothermique est très important.

1. *Début de l'anomalie.* On constate que la vitesse de chauffage, qui varie de 6° à 13° par minute, est sans influence sur la température du début de l'anomalie de la courbe d'échauffement. Pour la majorité des essais cette température est située à $574^{\circ} \pm 5^{\circ}$.

2. *Anomalie nette.* Le régime de chauffage est également sans influence. La moyenne des températures est de $587^{\circ} \pm 5^{\circ}$.

3. *Réaction brutale.* Comme il l'a déjà été dit, les deux premiers points de la courbe ne caractérisent pas le début de la réaction; ils résultent de l'augmentation du gradient thermique, augmentation due à la réaction qui commence d'abord à la périphérie de la substance.

Lorsque la réaction s'effectue dans la portion de mélange qui se trouve aux environs immédiats de la soudure du couple thermo-électrique, la vitesse de déviation du spot devient brusquement très grande.

Cette variation brutale commence pour le plus grand nombre d'essais à $608^{\circ} \pm 10^{\circ}$. Le régime de chauffage entre les limites essayées, élévation de température de 6 à 12° par minute, est sans influence sur ce chiffre.

4. *Température maximum et intensité du phénomène thermique.* On voit, en examinant le tableau IX, que si l'on ne fait pas varier la composition, la température maximum est en relation avec la vitesse de chauffage avant la réaction. La durée de la réaction dépend aussi, dans une certaine mesure, de cette vitesse.

Les résultats ne sont malheureusement pas très précis parce que les contacts entre la substance et le thermocouple sont souvent médiocres, malgré les précautions qui ont été prises. Ce désagrément résulte des contractions du produit et de son déplacement dans le creuset. On remarque d'ailleurs, lors du démoulage, combien l'adhérence de la soudure varie d'une expérience à l'autre.

L'essai 24 montre que la presque totalité de la substance est entrée en réaction lors du premier chauffage.

En comparant les températures maxima atteintes par les divers mélanges, on peut se rendre compte de l'intensité de ce premier phénomène thermique en fonction de la composition. Les intensités

se rangent de la façon suivante : $B_2O_3 + ZnO < 2B_2O_3 + 3ZnO < \dots < B_2O_3 + 2ZnO > 2B_2O_3 + 5ZnO > B_2O_3 + 3ZnO > B_2O_3 + 4ZnO$.

Un phénomène thermique d'une pareille importance ne peut être attribué qu'à une réaction entre l'oxyde de zinc et l'anhydride borique; d'autres arguments seront exposés plus loin, entre autres au chapitre des rayons X.

Il semble que la réaction de $B_2O_3 + ZnO$ et celle de $B_2O_3 + 3ZnO$ soient à peu près d'égale intensité, et que celle de $2B_2O_3 + 5ZnO$ soit un peu plus exothermique que celle de $2B_2O_3 + 3ZnO$.

D. Anomalie thermique entre 800° et 950°.

Les essais étant moins nombreux et un certain nombre de points n'ayant pu être déterminés, la précision des résultats n'est pas toujours aussi bonne que celle de l'anomalie précédente.

Le phénomène calorifique, de nature exothermique, est très important ainsi que le prouve le tableau X.

1. *Début de l'anomalie.* Le régime de chauffage et la composition n'ont aucune influence sur le début de l'anomalie; la température de la plupart des essais est de : $792^\circ \pm 10^\circ$.

2. *Anomalie nette.* Comme précédemment, le régime de chauffage et la composition n'interviennent pas : la température moyenne est de $802^\circ \pm 8^\circ$.

3. *Réaction brutale.* Toujours aucune influence du régime de chauffage et de la composition, la température moyenne semble être de $834^\circ \pm 10^\circ$.

4. *Température maximum et intensité du phénomène thermique.* On constate pour ce deuxième phénomène thermique, comme pour celui qui se produit à 608° , un rapport entre le maximum de température, la durée et le régime de chauffage. Indiscutablement, l'intensité du dégagement de chaleur, les modifications des propriétés chimiques et physiques témoignent la présence d'une deuxième réaction. L'essai 24 montre que la plus grande partie des substances initiales entre en réaction.

Les intensités du phénomène thermique en fonction de la composition se classent de la façon suivante : $B_2O_3 + ZnO > 2B_2O_3 + 3ZnO > B_2O_3 + 2ZnO > 2B_2O_3 + 5ZnO > B_2O_3 + 3ZnO > B_2O_3 + 4ZnO$.

E. Comparaison entre les deux réactions.

Pour l'une comme pour l'autre, la température d'amorçage de la réaction est indépendante du chauffage et de la composition, tandis que la température maximum dépend au contraire de ces facteurs.

Si l'on veut déterminer quel est, au point de vue calorifique, le plus important des deux phénomènes, il faut se souvenir qu'à régime égal, le gradient thermique dépend plus de la porosité de la substance que de la conductibilité vraie et que la texture devient plus serrée, donc plus conductrice, au fur et à mesure qu'on élève la température. La température maximum dépendra donc moins du régime de chauffage à 800° qu'à 600°; mais ce régime est cependant loin d'être indifférent.

Bien que ces essais ne prétendent pas être une étude calorimétrique, on peut admettre que la deuxième réaction est plus importante que la première pour la composition $B_2O_3 + ZnO$; pour toutes les autres, c'est au contraire la première qui est la plus vive. La figure 21 schématise, sous forme graphique, l'intensité des deux réactions pour les différentes compositions.

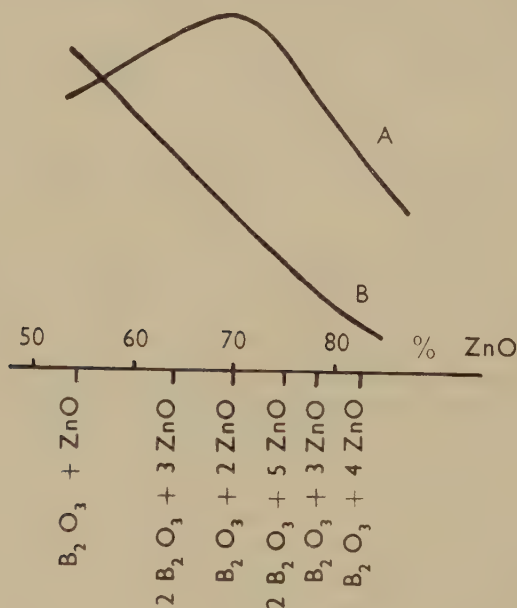


FIGURE 21.

MAZETTI et DE CARLI (20) avaient signalé la double réaction, donnée par le mélange $B_2O_3 + ZnO$. Le mélange $B_2O_3 + 3ZnO$, qu'ils avaient également étudié, n'avait donné qu'une seule réaction. On voit sur la figure 22 les courbes de température; la courbe 1 correspond à $B_2O_3 + ZnO$ et la courbe 2 à $B_2O_3 + 3ZnO$. La

courbe 3 est obtenue au moyen des chiffres de cette étude, pour les mélanges contenant 1 à 4 molécules d'oxyde de zinc pour 1 molécule d'anhydride borique; les maxima de température observés pour la première réaction s'échelonnent entre A et B et ceux de la deuxième réaction entre C et D. Comme il l'a déjà été dit, ces maxima sont en relation avec la composition et le régime de chauffage.

Dans un travail précédent (21), j'avais trouvé pour le mélange

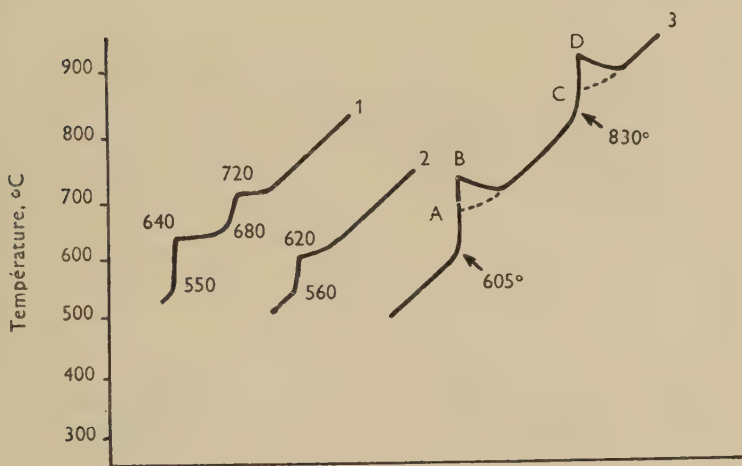


FIGURE 22.

$B_2O_3 + ZnO$, un premier dégagement de chaleur commençant à 535° - 550° et finissant à 610° - 655° , avec maximum à 580° - 630° ; et un second, commençant à 745° - 775° , se terminant à 800° - 840° , avec maximum à 775° - 820° . Ce travail avait été réalisé en employant la méthode différentielle pour étudier les réactions, les mesures étaient faites avec des couples platine-platine-rhodium. La précision et la sensibilité étaient moins bonnes que celle de la méthode avec force électro-motrice constantes en opposition.

La figure 4 montre l'aspect des deux courbes de température et de celle des déviations du spot par intervalle de temps pour les mélanges : $B_2O_3 + 2ZnO$ et $B_2O_3 + 3ZnO$.

Les figures 23, 24, 25, 26 ne donnent que la courbe des déviations par intervalle de temps pour les mélanges : $B_2O_3 + ZnO$, $2B_2O_3 + 3ZnO$, $2B_2O_3 + 5ZnO$, $B_2O_3 + 4ZnO$.

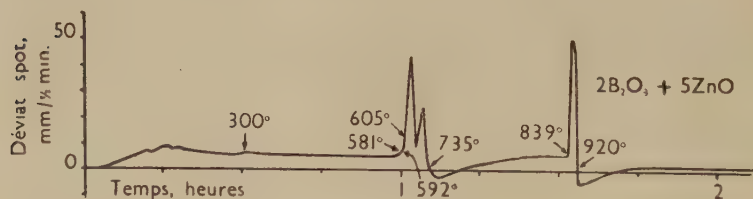


FIGURE 23.

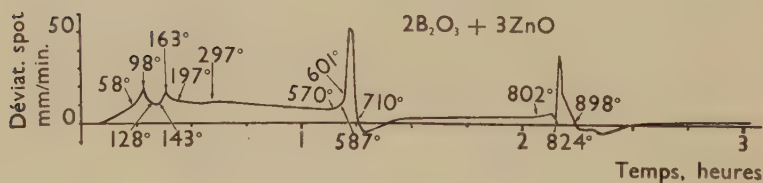


FIGURE 24.

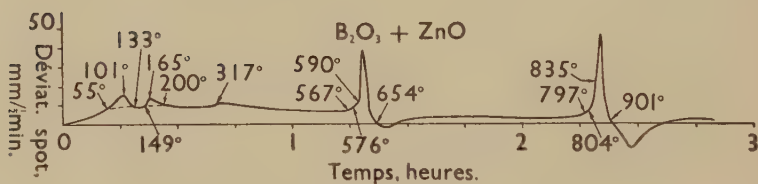


FIGURE 25.

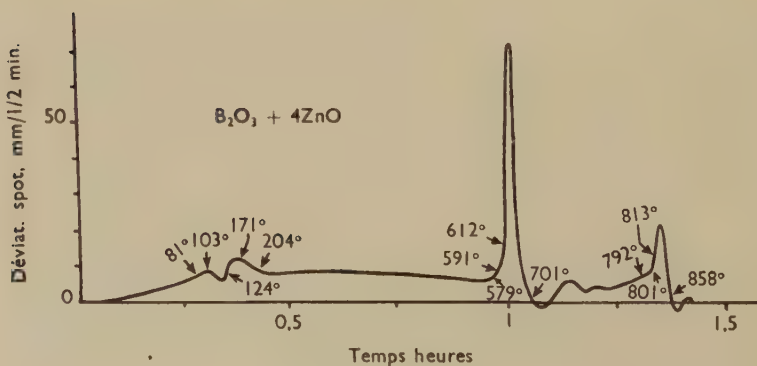


FIGURE 26.

La figure 27 montre les courbes de température des mélanges contenant 1 à 4 molécules ZnO par molécule B_2O_3 , en fonction de la composition chimique, pour des vitesses de chauffage sensiblement égales.

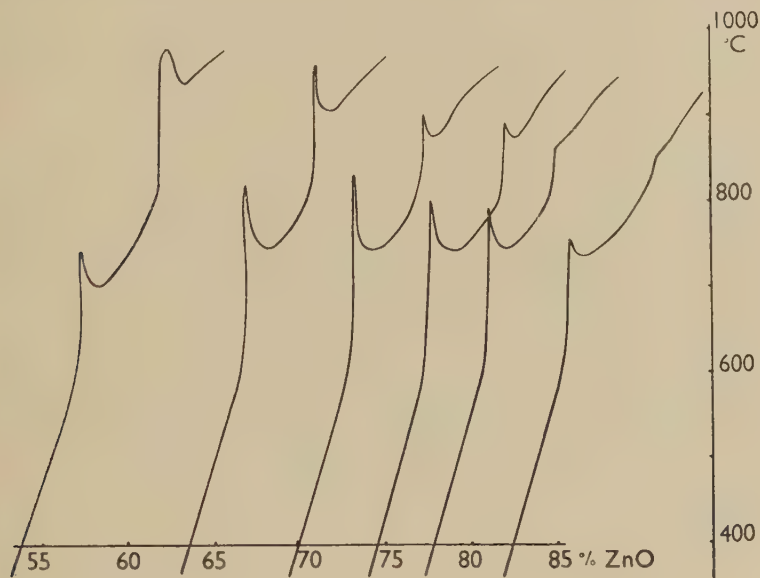


FIGURE 27.

On voit combien la deuxième réaction s'affaiblit lorsque la proportion d'oxyde de zinc augmente dans le mélange des deux poudres.

CHAPITRE V

ANALYSES CHIMIQUES

1. Prélèvement des échantillons et broyage.

Les analyses thermiques, les dévitrifications, les points de fusion, etc. ont été étudiés dans des creusets de terre réfractaire. Les portions de substance en contact avec les parois, la partie supérieure et celle voisine des plans de séparation entre les couches ne servent pas, dans la mesure du possible, aux prélèvements pour l'analyse.

L'échantillon est broyé successivement au mortier d'Abich et au mortier de porcelaine jusqu'à ce qu'il passe tout entier au tamis n° 80. (Il est parfois difficile d'employer un tamis plus serré, car la poudre très fine colmate les mailles comme le fait l'oxyde de zinc.)

2. Attaque.

Deux cas sont à envisager :

a) Analyse complète;

b) Dosage de l'anhydride borique non combiné.

a) *Analyse complète.*

1. L'attaque par l'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau est souvent assez rapide pour pouvoir être employée. L'opération se fait dans une fiole conique à une température un peu inférieure à l'ébullition. La plus grande partie du liquide est évaporée avant de commencer les dosages.

2. Si la méthode précédente est trop lente, ce qui arrive souvent quand les borates ont été chauffés jusqu'à fusion, la substance est désagrégée dans un creuset de platine par le mélange des carbonates de potassium et de sodium. Après refroidissement et dissolution, le carbonate de zinc est filtré. Mais la séparation n'est pas complète, le liquide contient un peu de zincate alcalin qui s'est formé pendant la fusion. La majeure partie des carbonates alcalins est alors neutralisée par un acide, puis la solution est saturée par l'hydrogène sulfuré et le précipité de sulfure de zinc est filtré.

b) *Séparation de l'anhydride borique non combiné.*

Elle peut se faire de deux façons différentes :

1° Par dissolution dans l'eau. L'échantillon très finement broyé (il doit passer, si possible, au tamis n° 300) est mis en contact avec de l'eau froide durant une douzaine d'heures. La dissolution se fait à froid, car d'après TISSIER (22) (23) et DE KONINGH (24), les solutions chaudes d'acide borique dissolvent des oxydes. L'anhydride borique est dosé dans le liquide après filtration et concentration (bain-marie) ;

2° Sous forme d'éther éthylique. La poudre est placée dans un ballon de 250 cm³ à col long ; 20 à 30 cm³ d'alcool éthylique absolu sont versés par un entonnoir à robinet qui traverse le bouchon. Le chauffage se fait par un bain d'huile qui est porté à 140° environ. L'opération est répétée au moins quatre fois. Les vapeurs alcooliques sont condensées et recueillies dans 50 cm³ de soude caustique 2 N qui saponifie rapidement l'éther triéthylborique.

L'alcool éthylique présente un certain avantage sur l'alcool méthylique : l'éther triéthylrique, bouillant à 120°, se condense plus facilement que l'éther triméthylrique dont le point d'ébullition est à 65°.

Le mécanisme de formation des deux éthers est analogue :



La formation des éthers acides BO (OR) ou B₃O₅ (OR) n'est pas à redouter, car, chauffés avec de l'alcool, ils donnent les triéthers correspondants.

J'ai vérifié la concordance de ces deux méthodes :

1° Essai sur l'anhydride borique : 0,334 g.

Titre trouvé par dissolution aqueuse : 98,2 %.

Titre trouvé par distillation alcoolique : 98,2 %.

2° Dosage de B₂O₃ libre dans un borate obtenu par frittage d'oxyde de zinc et d'anhydride borique :

Par dissolution aqueuse : 25,5 % — 25,7 %.

Par distillation alcoolique : 25,4 % — 25,4 %.

La méthode de l'éther éthylique peut être employée pour la séparation de l'anhydride borique total : les liquides provenant de la séparation du zinc sous forme de carbonate sont presque entièrement neutralisés par l'acide sulfurique, puis on élimine le restant du zinc par l'hydrogène sulfuré en présence d'acide acétique. On concentre et calcine au bain de sable pour détruire les acétates. La substance est versée dans le ballon à éthérification, on ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique, puis on distille l'éther.

Il semble que GUERTLER (25) ait le premier utilisé l'alcool éthylique pour la séparation de l'anhydride borique.

3. Dosages.

a) Oxyde de zinc.

1. Les précipités de carbonate et de sulfure de zinc sont dissous dans de l'acide chlorhydrique dilué. Après neutralisation, la solution est rendue légèrement acétique; on y ajoute 0,5 g. de chlorure mercurique, et le zinc et le mercure sont précipités simultanément par l'hydrogène sulfuré. La filtration et le lavage du précipité sont faciles. La calcination se fait à 1000°.

2. Dans un certain nombre d'analyses, le zinc a été précipité sous forme de carbonate d'après TREADWELL (« Analyse quantitative, 1925, p. 136). Cette méthode n'est utilisable que lorsque l'on est certain de l'absence d'impuretés (alumine, fer, chaux, silice) provenant de l'attaque des creusets.

b) Anhydride borique par titrage.

La saponification de l'éther borique et la concentration se font au bain marie, jusqu'à ce que le volume du liquide ne dépasse pas 150 cm³. On neutralise exactement par l'acide chlorhydrique en présence d'hélianthine; on chasse, si nécessaire, l'acide carbonique par une courte ébullition, puis on ajoute quelques gouttes de phénolphtaléine et l'on verse 30 %, en volume, de glycérine. L'acide

glycéroborique $\text{HOB} \begin{cases} \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CHOH} \\ | \\ \text{CH}_2 \end{cases}$ formé, est titré à froid par la

soude caustique 0,5N; le virage rouge n'est pas masqué par la teinte jaune de l'hélianthine. Il s'est formé du glycéroborate de sodium

$\text{NaOB} \begin{cases} \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CHOH} \\ | \\ \text{CH}_2 \end{cases}$; 2 molécules NaOH correspondant à une molécule B₂O₃.

Le titrage est impossible quand il y a dans la solution :

a) Des sels ammoniacaux;

b) Un sel donnant un hydrate insoluble avec la soude caustique.

La glycérine peut être remplacée par la mannite qui a l'avantage de ne pas augmenter le volume de la solution. La quantité nécessaire est de 3 g. par 100 cm³, et non pas, comme il est dit d'habitude, 1 à 2 g. par analyse.

Telles sont, sommairement résumées, les méthodes analytiques utilisées au cours de ce travail.

CHAPITRE VI

ÉTUDE DES SOLUBILITÉS

1. SOLUBILITÉS DANS L'ACIDE CHLORHYDRIQUE

La solubilité dans l'acide chlorhydrique dilué des produits obtenus par chauffage à diverses températures de mélanges d'oxyde de zinc et d'anhydride borique, dont la composition variait de 1 à 4 molécules ZnO pour 1 molécule B_2O_3 , a été étudiée.

La solubilité a été recherchée sur des quantités de 3,000 g. de substance soigneusement broyée et tamisée au tamis n° 80. Le broyage a été effectué pendant des temps sensiblement égaux, afin que les particules soumises aux essais aient, autant que possible, des dimensions semblables.

La quantité d'acide chlorhydrique employée a été de 10 % supérieure à la quantité nécessaire pour dissoudre l'oxyde de zinc, ceci en vue d'éviter la précipitation d'oxychlorures de zinc; la concentration de cet acide a été $\frac{\text{N}}{5}$, ce qui a permis de solubiliser complètement l'anhydride borique tout en opérant à la température du laboratoire.

Le volume ClH $\frac{\text{N}}{5}$ a donc été pour :

$\text{B}_2\text{O}_3 + \text{ZnO}$	: 217,5	cm^3 .
$2\text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{ZnO}$	: 248	»
$\text{B}_2\text{O}_3 + 2\text{ZnO}$	: 284,5	»
$2\text{B}_2\text{O}_3 + 5\text{ZnO}$	: 302	»
$\text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{ZnO}$	: 315,5	»
$\text{B}_2\text{O}_3 + 4\text{ZnO}$	: 321	»

La durée de l'opération a toujours été de 15 heures (une nuit), après quoi le résidu insoluble a été séparé par filtration, lavé à l'eau distillée froide et séché à 275° dans une étuve à huile.

Les résultats sont donnés par le tableau reproduit à la page suivante.

TABLEAU XIV

Mélanges	Essai	Arrêt Chauf- fage °C	Insolu- ble Teneur ZnO %	Insolu- ble %	Observations
$B_2O_3 + ZnO$	27	400	—	0....	solub. complète 30 min. solub. un peu moins rapide; il reste q.q. grains après une nuit.
	26	700	—	0....	
	1	940	60,8	78,3	
	2	900	60,8	59,1	
$2B_2O_3 + 3ZnO$	29	400	—	0....	solub. complète 30 min. solub. très import. après 30 min.
	28	800	—	4,5...	
	6	850	62,2	28,4	
	9	875	61,4	47,7	
	7	960	62,0	76,3	
$B_2O_3 + 2ZnO$	31	380	—	0....	solub. complète 30 min. solub. import. après 30 min.
	30	800	70,1	22,6...	
	32	940	62,0	54,5	
	11	990	70,5	43,2	
$2B_2O_3 + 5ZnO$	35	350	—	0....	solub. complète 30 min. solub. import. après 30 min. Il s'est formé 2 couches ds. essais 22; elles ont été traitées sépar.
	34	750	71,3	12,7...	
	33	940	61,3	35,6	
	22 inf	1000	66,4	13,6	
	22 sup		75,1	8,4	
$B_2O_3 + 3ZnO$	36	400	—	0....	solub. complète 30 min. solub. import. 30 min. le liquide reste laiteux pendant la dissolut.
	37	750	75,5	14,7...	
	38	900	68,6	39,6	
	23	1040	—	33,3	
	24	1100	81,1	33,3	
	25	1100	81,2	30,3	
$B_2O_3 + 4ZnO$	39	860	68,0	19,9	Solub. inappréciable après 30 min., le li- quide reste laiteux.

CONCLUSIONS.

A. Tous les mélanges sont solubles dans l'acide chlorhydrique dilué tant que la première réaction entre l'oxyde de zinc et l'anhydride borique ne s'est pas produite.

B. Après la première réaction, les mélanges : $B_2O_3 + 2ZnO$, $2B_2O_3 + 5ZnO$, $B_2O_3 + 3ZnO$ deviennent partiellement insolubles, la composition de l'insoluble se rapproche de la formule $B_2O_3 + 2ZnO$. Cette insolubilité croît encore après la deuxième réaction.

C. Après cette deuxième réaction, les mélanges $B_2O_3 + ZnO$, $2B_2O_3 + 3ZnO$ et $B_2O_3 + 2ZnO$ sont les moins solubles.

D. Après fusion et cristallisation, la solubilité est plus forte qu'après la seconde réaction.

2. SOLUBILITÉ DANS L'EAU

L'étude de la solubilité dans l'eau permet de juger de la quantité d'anhydride borique qui se combine au cours des réactions exothermiques.

Trois à cinq grammes de poudre passée au tamis 120 ont été mis en contact, pendant 15 à 16 heures, avec 150 cm³ d'eau environ. Bien que la dissolution de l'anhydride borique se soit faite à froid (11° à 15°), un peu d'oxyde de zinc a été dissous.

TABLEAU XV

Mélange	Essai N°	B_2O_3 initial %	B_2O_3 combiné après 1 ^{re} réaction %	B_2O_3 combiné après 2 ^e réaction %	B_2O_3 en excès %
$B_2O_3 + ZnO$	26 2	46,1 »	32,5 —	— 37,0	13,6 9,3
$2B_2O_3 + 3ZnO$	28 9	36,3 »	29,7 —	— 32,9	6,3 3,4
$B_2O_3 + 2ZnO$	30 32	30,0 »	27,6 —	— 30,0	3,6 0.
$2B_2O_3 + 5ZnO$	34 33	25,5 »	22,2 —	— 24,4	3,3 1,1
$B_2O_3 + 3ZnO$	37 38	22,2 »	19,6 —	— 21,3	2,8 0,9
$B_2O_3 + 4ZnO$	39	17,6	—	16,5	1,1

Il ressort de ces résultats :

a) Que l'anhydride borique n'est presque jamais entièrement combiné; par suite de l'interposition d'air, les contacts entre les substances réagissantes ne sont pas excellents, ce qui explique partiellement que leur combinaison soit incomplète. D'ailleurs, comme il se produit par la suite une forte contraction et que la fluidité de l'anhydride borique devient plus grande, les contacts sont améliorés et l'on observe effectivement que les proportions combinées sont nettement plus importantes après la seconde réaction;

b) Que $B_2O_3 + ZnO$ contient un très notable excès d'anhydride borique et $2B_2O_3 + 3ZnO$ un excès beaucoup moins important; $B_2O_3 + 2ZnO$ est, de tous les mélanges, celui dont la combinaison semble être la plus complète, pour la première réaction comme pour la seconde.

Il est hasardeux de vouloir tirer une autre conclusion de ces chiffres et de calculer la composition de l'insoluble dans l'eau, car il paraît difficile de connaître la quantité d'oxyde de zinc non combinée.

CHAPITRE VII

DÉVITRIFICATIONS

Les mélanges contenant moins de deux molécules d'oxyde de zinc par molécule d'anhydride borique ne cristallisent pas spontanément après fusion.

Les verres doivent être maintenus à une température assez élevée, supérieure au point de transformation, pendant un temps plus ou moins long. La température ne doit cependant pas dépasser 710° à 725° , car les borates attaquent les creusets en terre réfractaire plus fortement que l'anhydride borique.

Le mélange est fondu à 1000° pendant 5 à 10 minutes et le liquide est homogénéisé au moyen d'un fil d'acier inoxydable, car la diffusion est pratiquement inexistante à cause de la viscosité; puis le courant de chauffage est coupé.

1. $B_2O_3 + ZnO$.

Essai 11 D. Le creuset a été maintenu à 800° pendant 80 heures. Il s'est formé deux couches : un verre, facilement soluble dans l'acide chlorhydrique normal, et un magma de cristaux cimenté par du verre qui, après pulvérisation, a été traité pendant deux heures par l'acide chlorhydrique normal froid. L'insoluble contient 57,4 % de zinc.

Essai 56. La dévitrification se fait par chauffage à 630° - 660° pendant 115 heures. La séparation du verre est mauvaise. Le magma cristallin est formé de deux couches de cristaux : la couche supérieure composée d'un empilement de gros cristaux blanc laiteux et la couche inférieure constituée de cristaux plus fins groupés autour de quelques centres de cristallisation; ni les uns, ni les autres, ne semblent purs. La teneur en oxyde de zinc est respectivement de 57,8 et 57,2 %. Les spectres de rayons X sont différents bien que la composition soit très voisine. Peut-être s'agit-il là de deux variétés dimorphiques.

La couche supérieure est moins rapidement soluble dans l'acide chlorhydrique que les autres prélèvements. On verra au chapitre des spectres de Rayons X, que cette propriété correspond à un spectre différent.

2. $2B_2O_3 + 3ZnO$.

Essai 58. Il a été chauffé à 650° - 710° pendant 80 heures. Il s'est formé deux couches bien séparées : l'une d'elles est vitreuse (sa surface supérieure commençait à se dévitrifier); l'autre est constituée par une masse importante de cristaux translucides dont la teneur en ZnO est de 66,5 %.

3. $B_2O_3 + 2ZnO$.

Essai 60. Chauffage à 730° pendant 50 heures. Il s'est formé deux couches bien séparées : l'une d'elles constituée par un verre, l'autre composée d'un assemblage de cristaux laiteux; l'analyse révèle une teneur en ZnO de 73,0 %.

En résumé, les cristaux sont toujours plus riches en oxyde de zinc que le mélange initial. Ce sont ceux du mélange initial $2B_2O_3 + 3ZnO$ qui se sont proportionnellement le moins enrichis.

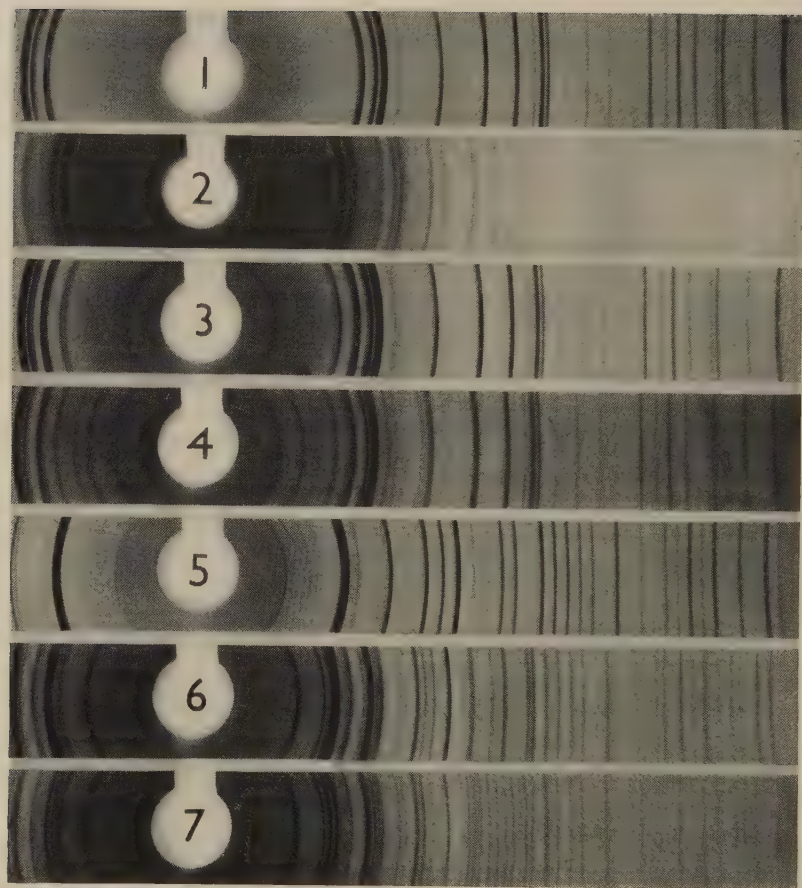


FIGURE 28.

SPECTRES DE RAYONS X.

1. Oxyde de zinc.
2. Acide métaborique obtenu par déshydratation de l'acide orthoborique.
3. Mélange $\text{ZnO} + \text{B}_2\text{O}_3$, chauffé vers 300° , spectre A_1 .
4. id. après le premier dégagement de chaleur, spectre A_2 .
5. id. après le deuxième dégagement de chaleur, spectre B_1 .
6. id. après le deuxième dégagement de chaleur, spectre B_2 .
7. id. après fusion spectre C.

CHAPITRE VIII

SPECTRES DE RAYONS X

Les spectres de rayons X ont été faits ¹ sur :

- a) L'oxyde de zinc, l'acide orthoborique, l'acide métaborique;
- b) Les mélanges oxyde de zinc — anhydride borique ayant servi aux analyses thermiques et aux études de solubilités.

1. PRÉPARATION DES SPECTRES

La poudre très fine est collée sur une aiguille de verre de 0,3 mm de diamètre placée au centre d'une chambre circulaire (méthode Debye et Scherrer).

La distance substance-plaque est de 6,6 cm. Les clichés ont été obtenus avec une anticathode de cuivre : $K_{\alpha} = 1,53730 \text{ \AA}$.
Pose 1 heure; 20 mA, 40 KV.

2. ÉTUDE DES CLICHÉS

Produits purs.

Oxyde de zinc : spectre habituel.

Acide borique (BO_3H_3) : nombreuses raies, certaines intenses.

Acide métaborique (BO_2H) : spectre très voisin de celui de BO_3H_3 .

Mélanges oxyde de zinc anhydride borique.

Les spectres des mélanges chauffés à différentes températures se divisent en trois types : A, B et C.

Les raies intenses de la catégorie A ont pour origine l'oxyde de zinc; accompagnées de quelques raies peu intenses appartenant à des acides boriques, elles forment le spectre A_1 ; accompagnées de raies nombreuses et faibles ne provenant pas d'un des deux acides boriques, elles forment A_2 , voir figure 28.

La catégorie B a pour spectre principal, intense, un spectre

(1) Je remercie vivement M. Charbonnière, grâce à la compétence et à l'amabilité duquel ces spectres ont été réalisés.

TABLEAU XVI

Essai N°	Composition	Temp. max. °C	Phéno- mène ther- mique	Traitement chimique	Spectre
27	$B_2O_3 + ZnO$	400	α	néant	A_1
20	»	700	β	»	A_2
1	»	940	γ	»	B_1
1R	»	940	γ	Résidu trait. acide, N° 1	B_1
2	»	900	γ	néant	B_1
2R	»	900	γ	Résidu trait. acide, N° 2	B_1
{ 56 sup.	»	1000	γ	néant	B_1
56 inf.	»	1000	γ	»	C
29	$2 B_2O_3 + 3 ZnO$	400	α	néant	A_1
28	»	800	β	»	A_2
28R	»	800	β	Résidu trait. acide, N° 28	A_2
6	»	850	γ	néant	B_1
6R	»	850	γ	Résidu trait. acide, N° 6	B_1
9	»	875	γ	néant	B_2
9R	»	875	γ	Résidu trait. acide, N° 9	B_1
7	»	960	γ	néant	B_1
7R	»	960	γ	Résidu trait. acide, N° 7	B_1
58	»	1000	γ	néant	C faible
31	$B_2O_3 + 2 ZnO$	380	α	néant	A_1
30	»	800	β	»	A_2
30R	»	800	β	Résidu trait. acide, N° 30	A_2
32	»	940	γ	néant	B_2
32R	»	940	γ	Résidu trait. acide, N° 32	B_1
11	»	990	δ	néant	C
11R	»	990	δ	Résidu trait. acide, N° 11	C
60	»	1000	δ	néant	C
35	$2 B_2O_3 + 5 ZnO$	350	α	néant	A_1
34	»	750	β	»	A_2
34R	»	750	β	Résidu trait. acide, N° 34	A_2
33	»	940	γ	néant	B_2
33R	»	940	γ	Résidu trait. acide, N° 33	B_1
22 sup.	»	> 1000	δ	néant	C
22 inf.	»	> 1000	δ	»	C
22 sup. R	»	> 1000	δ	Résidu trait. acide, N° 22 sup.	C
22 inf. R	»	> 1000	δ	Résidu trait. acide, N° 22 inf.	C
36	$B_2O_3 + 3 ZnO$	400	α	néant	A_1
37	»	750	β	»	A_2
37R	»	750	β	Résidu trait. acide, N° 37.	A_2
38	»	900	γ	néant	B_2
38R	»	900	γ	Résidu trait. acide, N° 38	B_1
24	»	1100	δ	néant	C
24R	»	1100	δ	Résidu trait. acide, N° 24	C
25	»	1100	δ	néant	C
25R	»	1100	δ	Résidu trait. acide, N° 25	C
39	$B_2O_3 + 4 ZnO$	860	γ	néant	B_2
39R	»	860	γ	Résidu trait. acide, N° 39	B_2

nouveau; si les raies faibles peu nombreuses qui l'accompagnent se retrouvent dans les raies faibles de A_2 , on a le spectre B_1 ; si l'on retrouve ces mêmes raies faibles de A_2 et celles de l'oxyde de zinc on a le spectre B_2 .

La caractéristique de C est l'absence presque complète de raies intenses et la présence de nombreuses raies faibles se retrouvant dans tous les spectres précédents.

Le tableau XVI donne le type du spectre en fonction de la composition, du chauffage, des phénomènes thermiques enregistrés et du traitement chimique après refroidissement. Les réactions sont notées comme suit :

- α Phénomène thermique provenant de l'acide métaborique ou de l'anhydride borique.
- β 1^{re} réaction entre oxyde de zinc et anhydride borique.
- γ 2^{me} » » » » »
- δ Fusion.

La température de chauffage est presque le seul facteur qui puisse modifier les spectres des mélanges d'oxyde de zinc et d'anhydride borique :

1^o Avant la première réaction, on a le spectre A_1 , principalement composé des raies de l'oxyde de zinc.

2^o Après la première réaction, on obtient le spectre A_2 le spectre de l'oxyde de zinc subsiste, mais on voit, en outre, des raies nouvelles dues à une petite quantité d'un autre composé et qui n'avaient pas été aperçues dans une étude antérieure (21);

3^o Après la deuxième réaction, le spectre obtenu, B_1 , est tout à fait nouveau; toutefois, dans certains cas, d'autres raies sont apparues : B_2 , qui semblent appartenir au composé nouveau formé lors de la première réaction. Par traitement à l'acide, ce composé disparaît et l'on retrouve B_1 .

La composition initiale n'a d'influence que sur la seconde réaction, les mélanges les plus riches en oxyde de zinc donnant B_2 tandis que les plus pauvres ($B_2O_3 + ZnO$, $2B_2O_3 + 3ZnO$) donnent B_1 ;

4^o Après fusion, on a le spectre C difficile à définir, paraissant correspondre à un mélange non modifiable par variation des proportions des constituants et subsistant inaltéré si le produit de la fusion est traité par un acide.

En résumé, un composé nouveau, certain, est formé lors de la deuxième réaction et un composé douteux lors de la première.

3. ÉTUDE DES SPECTRES TYPIQUES AU MICROPHOTOMÈTRE

Grâce à la grande obligeance de M. GARLET, les cinq spectres A_1 , A_2 , B_1 , B_2 et C ont été étudiés au moyen du microphotomètre construit par lui.

Les enregistrements graphiques obtenus m'ont permis d'examiner plus facilement les raies. Le photomètre donnant un agrandissement de 2, les distances inscrites dans le tableau XVII sont le double de celles relevées sur les spectres. Les variations de dimensions du papier sensible enregistreur qui résultent du développement et du séchage sont négligeables; en effet, M. GARIET a placé sur son appareil un dispositif indiquant automatiquement le déplacement du spectre devant la cellule photoélectrique tous les millimètres.

En résumé, les spectres choisis en raison de la netteté de leurs raies, donnent les résultats suivants.

TABLEAU XVIII

Spectres	A_1	A_2	B_1	B_2	C
Longueur étudiée en mm.	110	113	104	106	105
Raies de BO_2H	1	—	—	—	—
Raies de ZnO	14	13	2	12	4
Raies de A_2	—	30	8	11	14
Raies de B_1	—	—	15	11	13
Raies de B_2	—	—	—	8	4
Raies nouvelles.	—	—	—	—	13

Les intensités des raies confirment les observations faites à l'œil nu, à savoir que :

1^o Le premier dégagement de chaleur fait peut-être apparaître un composé nouveau; toutefois, il persiste une grande quantité d'oxyde de zinc si bien que les conclusions sont difficiles;

2^o Le deuxième dégagement de chaleur provoque la formation d'un second composé dont le spectre B_1 est facile à discerner, mais qui se complique parfois de raies nouvelles; toutefois, le composé B_1 demeure en quantité très importante ce qui gêne également les conclusions en ce qui concerne ces nouvelles raies;

3^o Le spectre obtenu après fusion est un mélange de tous les autres et il contient un certain nombre de raies faibles qui n'ont pu être identifiées.

TABLEAU XVII

N° 27 — A ₁		N° 28 — A ₂		N° 1 — B ₁		N° 33 — B ₂		N° 11 — C	
Distance	Ori.	Distance	Ori.	Distance	Ori.	Distance	Ori.	Distance	Ori.



CHAPITRE IX

RECHERCHE D'UN COMPOSÉ VITREUX APRÈS LE PREMIER DÉGAGEMENT DE CHALEUR

Il est possible que pendant la première réaction, il se forme un composé vitreux difficile à déceler par la spectrographie X.

La formation d'un borate vitreux peut être vérifiée par la recherche d'un point de transformation éventuel, différent de celui de l'anhydride borique.

Le travail a été conduit de la manière suivante : le chauffage de trois compositions $B_2O_3 + ZnO$, $2B_2O_3 + 3ZnO$, $B_2O_3 + 2ZnO$ (essais 55, 57 et 59) a été arrêté après le premier dégagement de chaleur; les creusets ont été refroidis comme dans les opérations qui ont servi à la préparation du spectre aux rayons X, puis après refroidissement, le chauffage a été remis en route. Les nouvelles courbes de température et celles qui en sont dérivées n'ont présenté aucune anomalie, il faut donc exclure la présence d'un verre en quantité importante; l'anhydride borique a dû se combiner en grande partie, car son point de transformation n'est plus visible.

CHAPITRE X

EXAMEN AU MICROSCOPE

Les substances qui ont servi à préparer les divers borates et les produits des réactions ont été examinés au microscope; en lumière ordinaire et en lumière polarisée, avec des grossissements de 42, 90 et 390. Les résultats de cet examen sont les suivants :

1^o Acide métaborique : particules vitreuses agissant sur la lumière polarisée. La forme cristalline ne peut être déterminée.

Anhydride borique : particules vitreuses agissant en moins grand nombre sur la lumière polarisée. Pas de forme cristalline.

Oxyde de zinc : masse amorphe et opaque, la forme cristalline n'est pas visible. L'examen a été fait sur la substance sèche et en suspension dans l'eau.

2^o Mélanges d'oxyde de zinc et d'anhydride borique :

a) chauffé à 300° (avant la première réaction) : particules amorphes, ressemblant à l'oxyde de zinc, contenant des parcelles vitreuses agissant sur la lumière polarisée.

b) après le premier dégagement de chaleur : amas amorphe contenant quelques particules transparentes agissant sur la lumière polarisée.

c) après le deuxième dégagement de chaleur : même aspect qu'après la première réaction.

d) après fusion : toutes les parcelles sont transparentes ou vitreuses, elles agissent fortement sur la lumière polarisée. Malheureusement, les formes cristallines ne peuvent être déterminées (voir fig. 29) et il s'agit peut-être simplement de phénomène de trempe.

3^o Mélanges d'oxyde de zinc et d'anhydride borique traités par l'acide chlorhydrique $\frac{N}{5}$:

a) après le premier dégagement thermique : masse amorphe, très peu de particules vitreuses agissant sur la lumière polarisée; ces particules actives sont très petites;

b) après le deuxième dégagement thermique : même aspect que le résidu d'acide de la première réaction;

c) après fusion : les substances fondues et cristallisées par refroidissement, traitées par l'acide, ont le même aspect, à l'érosion des bords près, que les produits non traités par l'acide.

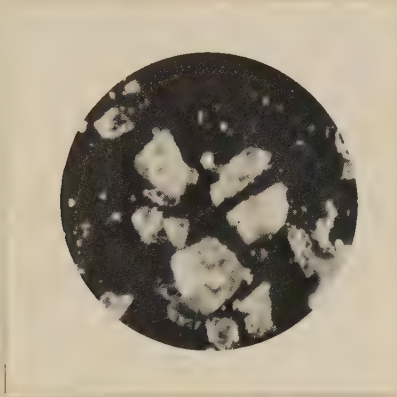


FIGURE 29.

L'attaque, par l'acide chlorhydrique ou par l'acide acétique à diverses concentrations, des mélanges ayant donné la première réaction, a été suivie au microscope; elle n'a pas permis d'isoler le corps qui donnait le spectre A_2 aux rayons X.

4° Par dévitrification : les cristaux obtenus par dévitrification lente ont un autre aspect : les formes cristallines sont plus visibles mais les angles ne peuvent être mesurés. Il semble que ces cristaux soient des amas de feuillets, semblables à du mica, entourés de verre, ou bien des amas d'aiguilles très fines.

CONCLUSION.

Les deux réactions exothermiques ne donnent pas naissance à des cristaux dont l'examen au microscope soit possible.

Après fusion et cristallisation, lente ou rapide, l'aspect cristallin est facilement reconnaissable, mais la détermination des angles et des plans est très difficile.

La composition a peu d'influence sur l'aspect des substances :

Avant fusion, on remarque un peu moins de points brillants quand la teneur en anhydride borique est faible;

Après fusion, quand la cristallisation se fait spontanément, on ne voit guère de différence entre les différents mélanges;

Après dévitrification, la quantité de verre visible est proportionnelle à la richesse en anhydride borique.

CHAPITRE XI

CONCLUSION

Indiscutablement, le chauffage d'un mélange d'anhydride borique et d'oxyde de zinc donne lieu à une première réaction exothermique, à une deuxième réaction exothermique, à une anomalie dans la courbe d'échauffement après ces deux réactions et finalement à une fusion.

1. Le premier dégagement de chaleur s'amorce à $608^{\circ} \pm 10$, quelle que soit la composition du mélange et la vitesse de chauffage. Il semble que l'intensité de la réaction soit maximum pour le mélange $B_2O_3 + 2ZnO$, puis viennent successivement, par ordre décroissant, $2B_2O_3 + 5ZnO$, $2B_2O_3 + 3ZnO$ et finalement avec une intensité à peu près égale $B_2O_3 + ZnO$ et $B_2O_3 + 3ZnO$.

La deuxième réaction s'amorce à $834^{\circ} \pm 10^{\circ}$, cette température est également indépendante du régime de chauffage et de la composition. L'intensité est maximum pour $B_2O_3 + ZnO$, elle diminue au fur et à mesure que la teneur en oxyde de zinc augmente. Pour $B_2O_3 + 4ZnO$, elle est faible, bien que facile à contrôler.

Ce qui précède est en désaccord avec MAZETTI et DE CARLI (20), qui déclarent en effet : « Les effets thermiques observés sont de deux sortes et probablement dus à une réaction différente qui s'effectue dans la masse. En effet, le premier comme le deuxième arrêt (de la courbe de chauffage) est précédé d'une augmentation rapide de la température, augmentation qui prouve la réalité d'une réaction. Le trait horizontal qui suit la première et la deuxième augmentation rapide, peut être dû à un équilibre constant qui résulte du fait de la réaction (mélange ou composé eutectique).

» Dans le mélange $3ZnO \cdot B_2O_3$, on observe un seul effet thermique, à une température qui paraît un peu différente des deux premières. »

Il est certain que des mélanges d'autres compositions que $B_2O_3 + ZnO$ donnent les deux réactions et aux mêmes températures; d'autre part, les hausses de température dues aux dégagements de chaleur ne sont pas suivies d'un palier isotherme comme on a pu le voir sur les différentes courbes. Toutefois, pour la deuxième réaction du mélange $B_2O_3 + ZnO$, il y a eu une stabili-

sation de la température d'une demi-minute, car le point de fusion du mélange était atteint.

L'anomalie qui suit les deux réactions se produit à $967^{\circ} \pm 10$, elle est surtout visible pour les mélanges riches en oxyde de zinc : $2B_2O_3 + 5ZnO \rightarrow B_2O_3 + 4ZnO$. Il ne paraît pas douteux qu'elle doit être attribuée à un phénomène thermique, de faible importance toutefois.

2. Au point de vue chimique, la solubilisation dans les acides dilués, et en particulier dans l'acide chlorhydrique $\frac{N}{5}$ est totale tant que la première réaction n'a pas eu lieu.

Après la première réaction, la solubilisation est complète pour $B_2O_3 + ZnO$ et $2B_2O_3 + 3ZnO$. Le maximum d'insolubilité est obtenu pour $B_2O_3 + 2ZnO$; la composition des insolubles se rapproche de $B_2O_3.2ZnO$, toutefois, pour $B_2O_3 + 3ZnO$, l'insoluble est $2B_2O_3.5ZnO$, ce qui peut être attribué à la difficulté éprouvée par l'acide pour atteindre l'oxyde de zinc interposé entre les amas de borate.

Après la deuxième réaction, l'insoluble est beaucoup plus important; le maximum d'insolubilité est cette fois atteint pour $2B_2O_3 + 3ZnO$, et la composition de l'insoluble est très voisine de la formule $2B_2O_3.3ZnO$. La composition $B_2O_3.2ZnO$ n'est jamais atteinte même pour les mélanges très riches en oxyde de zinc.

Les résultats des solubilités dans l'eau prouvent que la réaction n'est pas totale; c'est pour le mélange $B_2O_3 + 2ZnO$ qu'elle est la meilleure.

3. Par les rayons X, on voit que jusqu'à la première réaction, il y a mélange des constituants initiaux. Après la première réaction, il semble qu'il apparaisse des raies nouvelles assez peu marquées; le classement de leur intensité en fonction de la composition est difficile à cause de leur faible intensité.

Après la deuxième réaction apparaît un spectre nouveau et caractéristique permettant d'affirmer sans ambiguïté l'existence d'un borate.

L'intensité des spectres des différents mélanges est difficile à évaluer quand on ne se sert pas d'un photomètre. Toutefois, il semble que le contraste entre le fond continu et les raies soit d'autant plus grand que la température maximum atteinte par la réaction ait été élevée.

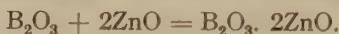
Pour le mélange $B_2O_3 + 2ZnO$, et ceux plus riches en ZnO , le spectre se complique, ce qui peut laisser supposer la formation d'un autre borate, mais après traitement acide, s'il existe, il s'élimine et l'on retombe sur le spectre caractéristique qui montre que

le composé le plus important s'est formé et qu'on le retrouve dans toute la gamme des compositions.

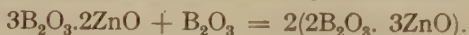
Après fusion, le spectre du borate caractéristique disparaît en grande partie et il est difficile d'expliquer ce qui s'est passé; il n'a pas été possible de séparer par dissolution un composé ayant un spectre caractéristique. Peut-être se forme-t-il des eutectiques et des solutions solides, ce qui gêne considérablement les conclusions.

4. J'interprète les différentes observations en écrivant les réactions de la façon suivante :

Le premier dégagement de chaleur est donné par :



Le deuxième dégagement de chaleur provient de :



Cette suite de réactions se justifie par les faits signalés ci-dessus, à savoir que :

1° Les intensités des deux réactions sont respectivement maxima pour $\text{B}_2\text{O}_3 + 2\text{ZnO}$ et $\text{B}_2\text{O}_3 + \text{ZnO}$. Le fait que des mélanges plus riches en ZnO que $2\text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{ZnO}$ puissent donner la deuxième réaction peut s'expliquer parce que les réactions (et en particulier la première) ne sont pas complètes, et que le mélange le plus riche en anhydride borique est celui qui donne le plus facilement la deuxième réaction;

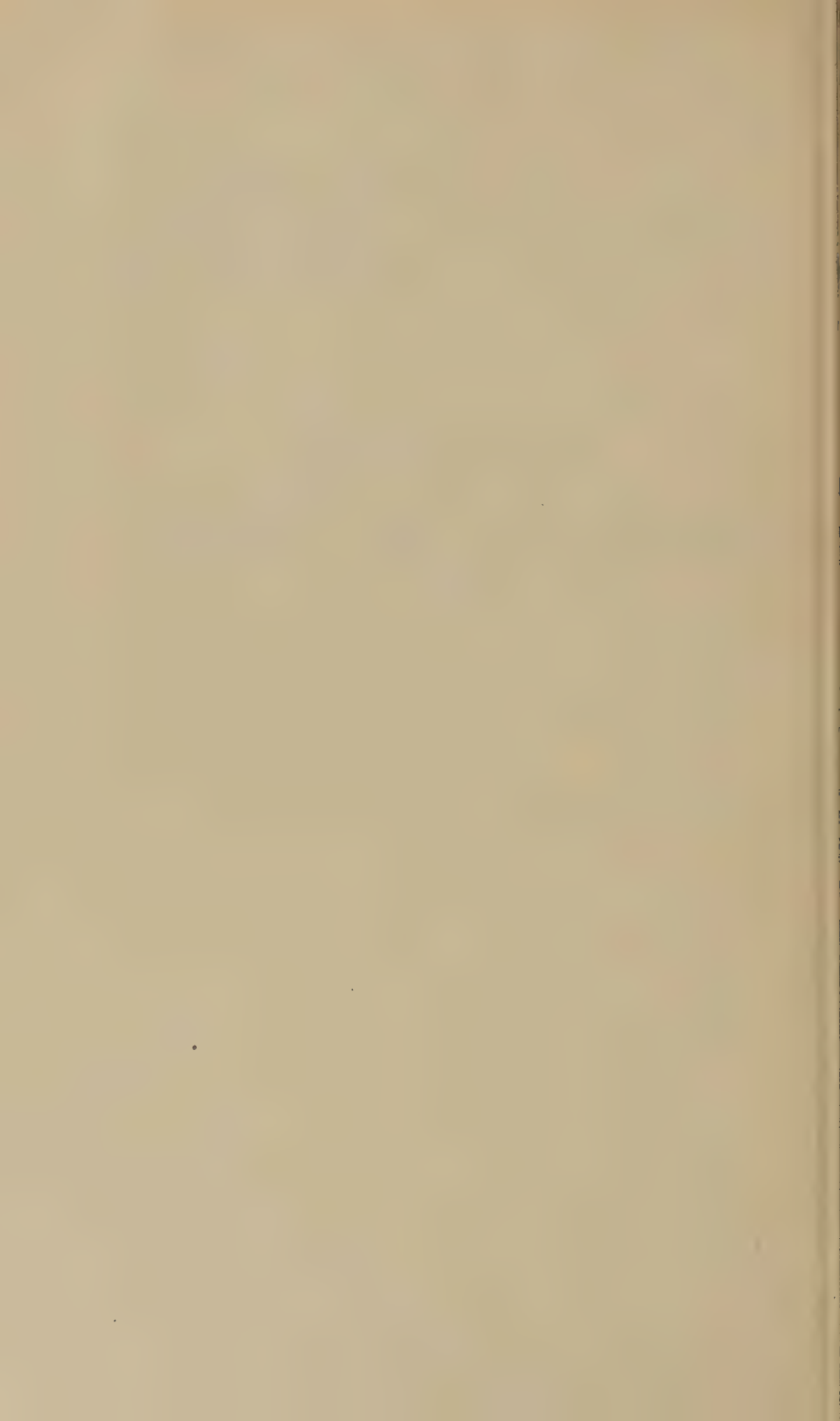
2° Les solubilités dans l'acide chlorhydrique sont respectivement minima pour les deux mélanges $\text{B}_2\text{O}_3 + 2\text{ZnO}$ et $2\text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{ZnO}$;

3° Les compositions des résidus se rapprochent beaucoup des formules $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZnO}$ et $2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{ZnO}$;

4° Les spectres aux rayons X prouvent qu'il se forme des composés différents lors de chacune des réactions.

DEUXIÈME PARTIE

EMPLOI DES FORCES ÉLECTROMOTRICES
EN OPPOSITION DANS LA MESURE
DES TEMPÉRATURES



CHAPITRE I

APPAREILLAGE

La méthode de mesure de température à laquelle j'ai eu recours pour effectuer l'étude des mélanges d'oxyde de zinc et d'anhydride borique, a été conçue dans un double but : obvier au manque de sensibilité de la méthode habituelle utilisant un thermo-couple et un galvanomètre, qui ne permet pas de déceler aisément des phénomènes thermiques peu importants et éviter les complications inhérentes à la méthode différentielle ordinaire et à celle de Saladin et Le Chatelier.

La méthode différentielle nécessite deux ou trois thermo-couples, deux galvanomètres et deux sources lumineuses. Les lectures se font, simultanément, sur deux échelles de mesure.

Saladin et Le Chatelier ont apporté un perfectionnement remarquable à cette méthode, il n'y a plus qu'une source lumineuse dont le faisceau passe successivement sur les deux galvanomètres. Ceux-ci le font dévier dans deux directions différentes. La lecture, au lieu de se faire sur deux échelles, se fait sur un plan. La déviation dans un sens, en abscisse par exemple, mesure la température, tandis que l'ordonnée représente les différences de température des deux couples en opposition.

Le problème à résoudre consistait à déceler les phénomènes thermiques et mesurer les températures auxquels ils se produisent avec une précision de $\pm 2^\circ$ au moyen d'un appareillage d'un maniement aisé.

Le système que j'ai réalisé est basé sur l'emploi des forces électromotrices en opposition. Celles-ci sont choisies de telle façon que la déviation maximum est obtenue pour une élévation de température de 350 à 400° .

En d'autres termes, j'ai cherché à utiliser un système semi-équilibré me donnant plusieurs zéros, le premier à température ordinaire, le deuxième à $350-400^\circ$, le troisième vers $700-750^\circ$, et, au besoin, un quatrième vers 1100° . L'échelle habituelle du galvanomètre est ainsi remplacée par 3 ou 4 autres de la même dimension; le passage de l'une à l'autre doit être rapide, et ne durer que le temps d'amortissement du galvanomètre; il faut aussi

que chacune des échelles empiète un peu sur celles qui l'encadrent.

Ceci m'a conduit à comparer les possibilités des couples platine-platine rhodium et Chromel-Alumel.

Galvanomètre et couples.

Je me suis servi d'un galvanomètre très robuste et fidèle, dont les déviations sont observées sur une règle placée à un mètre de son miroir; sa résistance est de 42Ω , et la déviation maximum est atteinte pour une intensité de $40,25\ \mu\text{A}$.

Pour pouvoir placer la soudure froide à une distance suffisante du four, le couple thermo-électrique doit avoir 140 cm. de longueur.

En utilisant des fils de platine-platine rhodium de 0,35 mm. de diamètre, ce couple pèserait 5,7 grammes.

La résistance du fil de platine est d'environ $1,04\ \Omega/\text{m.}$ à 20° , et celle du platine-rhodium de $2,35\ \Omega/\text{m.}$ à la même température, soit $4,7\ \Omega$ pour le couple entier; en supposant que 25 cm. de ces fils soient chauffés à 350° , les augmentations de résistance sont :

$$\text{pour le platine : } 1,04 \times 0,25 \times 0,004 \times 350 = 0,36\ \Omega,$$

$$\text{pour le platine rhodié : } 2,35 \times 0,25 \times 0,0013 \times 350 = 0,27\ \Omega,$$

$$\text{soit au total . . . } 0,6\ \Omega.$$

Pour obtenir une précision de l'ordre du demi-degré, le circuit devrait avoir une résistance de $420\ \Omega$ au minimum. Or, à 350° , la f.e.m. du platine-platine-rhodium est de $2800\ \mu\text{V}$ et l'intensité :

$$\frac{2800}{420} = 6,7\ \mu\text{A}, \text{ mais la déviation totale ne peut être obtenue que si}$$

$$\text{l'on a } \frac{2800}{X} = 40,25\ \mu\text{A}, \text{ soit } 70\ \Omega, \text{ ce qui est absolument insuffisant.}$$

En ce qui concerne le chromel-alumel, l'étude a porté sur les fils n° 22 BS, diamètre 0,64 mm. Le poids est de 8,5 gr. pour un couple de 140 cm. de long, et la résistance à température ordinaire est : Chromel P : $2,16\ \Omega/\text{m.}$, Alumel : $0,92\ \Omega/\text{m.}$, soit $4,3\ \Omega$ pour le couple.

En supposant également que 25 cm. soient chauffés à 350° , les augmentations de résistance sont :

$$\text{Chromel P : } 2,16 \times 0,25 \times 0,00032 \times 350 = 0,06\ \Omega$$

$$\text{Alumel : } 0,92 \times 0,25 \times 0,0014 \times 350 = 0,11\ \Omega$$

$$\underline{0,2\ \Omega}$$

Pour avoir la même précision, le circuit doit avoir une résistance totale de $140\ \Omega$ au minimum.

A 350° , la f.e.m. du chromel-alumel est de $14300\ \mu\text{V}$, l'intensité

sera : $\frac{14300}{140} = 102 \mu\text{A}$; pour ne pas dépasser les $40,25 \mu\text{A}$, il faudra : $\frac{14300}{X} = 40,25 \mu\text{A}$, soit 360Ω .

Le chromel-alumel qui présente une f.e.m. élevée et une faible variation de résistance, en fonction de la température, convient particulièrement au cas qui nous intéresse; il peut être utilisé jusqu'à 1200° , et même, à la rigueur, pendant peu de temps, jusqu'à 1400° .

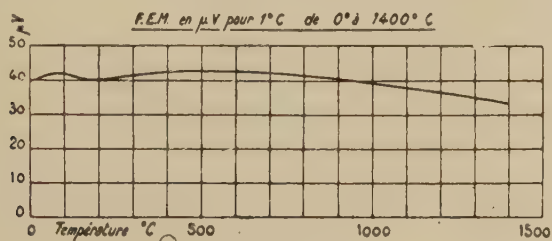


FIGURE 30.

La correction de soudure froide se calcule en tenant compte de la f.e.m. par degré, aux différentes températures (fig. 30) ¹.

Il est évident que des fils de 0,64 mm. de diamètre en chromel-alumel ont une résistance mécanique plus élevée que les fils de platine-platine rhodium de 0,35 mm; par contre, leur résistance aux agents chimiques est moins bonne.

MÉTHODE DES FORCES ÉLECTROMOTRICES EN OPPOSITION

A. Production des forces électromotrices en opposition.

Les f.e.m. en opposition sont produites par des couples thermo-électriques placés dans de la vapeur de mercure dont la chaleur intense de vaporisation est d'environ 70 calg. par g.

J'ai adopté le mercure, parce que son point d'ébullition convient bien pour diviser en 3 une échelle de température allant jusqu'à 1100° .

Le principe de la méthode est le suivant :

La résistance totale du circuit est calculée de telle manière que le galvanomètre dévie à son maximum vers 400° .

1. La courbe est tracée d'après les chiffres publiés par le fabricant de ces fils (Hoskins Manuf. Cy).

Un premier couple A est mis dans le creuset dont il faut mesurer la température; un deuxième B, placé dans la vapeur de mercure, est en opposition avec A; un troisième couple C et au besoin un quatrième D, toujours disposés dans la vapeur de mercure, sont branchés en série avec B (fig. 31).

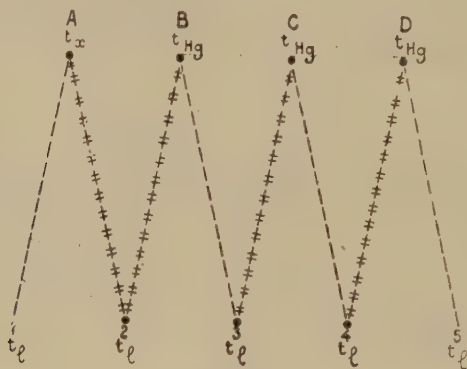


FIGURE 31.

Entre la température ordinaire et 400° , le couple A est seul relié au galvanomètre; entre 350° et 750° , on mesure le courant de A—B; de 700° jusqu'aux environs de 1100° , celui de A—(B+C); au-dessus de cette température : A—(B+C+D).

Il est évident que si les courants produits par B, C et D sont constants et pratiquement égaux, les calculs sont beaucoup plus simples.

Si nous examinons le schéma (fig. 31), nous voyons comment il faut tenir compte des soudures froides.

Soit :

E_o^x la f.e.m. du courant de A à la température t_x qu'il faut déterminer.

E_o^l celle de chacune des soudures froides à la température t_l du laboratoire.

E_m la f.e.m. mesurée par la déviation du galvanomètre.

E_o^{Hg} la f.e.m. de B, C ou D à la température d'ébullition du mercure t_{Hg} ,

de 0° à 400° , le galvanomètre est branché sur 1 et 2 (fig. 33) :

$$E_m = E_o^x - E_o^l \quad (1)$$

de 350° à 750° , en branchant sur 1 et 3 :

$$E_m = E_o^x - E_o^{Hg} \quad (2)$$

de 700° à 1100°, en branchant sur 1 et 4 :

$$E_m = E_o^x - (2E_o^{Hg} - E_o^l) \quad (3)$$

et au-dessus de 1050° :

$$E_m = E_o^x - (3E_o^{Hg} - 2E_o^l) \quad (4)$$

Ces mêmes formules peuvent être appliquées pour l'étalonnage, puisque E_o^x , E_o^{Hg} et E_o^l sont connues.

Quand il faudra déterminer une température inconnue, fonction de E_o^x , ces formules deviendront respectivement :

$$\text{de } 0 \text{ à } 400^\circ : E_o^x = E_m + E_o^l \quad (5)$$

$$\text{de } 350^\circ \text{ à } 750^\circ : E_o^x = E_m + E_o^{Hg} \quad (6)$$

$$\text{de } 700^\circ \text{ à } 1100^\circ : E_o^x = E_m + 2E_o^{Hg} - E_o^l \quad (7)$$

$$\text{au-dessus de } 1050^\circ : E_o^x = E_m + 3E_o^{Hg} - 2E_o^l \quad (8)$$

Quand on ne cherche pas une grande précision, mais seulement une sensibilité élevée, on ne se préoccupe pas de E_o^l , on ajoute ou on retranche de la température correspondante à E_m la température de la soudure froide, et l'on obtient :

$$t = t(E_m) + t_l$$

$$t' = t(E'_m)$$

$$t'' = t(E''_m) - t_l$$

$$t''' = t(E'''_m) - 2t_l$$

B. Température de la vapeur de mercure.

La température de la vapeur de mercure dépend d'un certain nombre de facteurs :

1° la pression atmosphérique;

2° le poids de la colonne de vapeur au-dessus du liquide;

3° il faut tenir compte de la surchauffe inévitable du mercure lors de son ébullition.

Influence de la pression atmosphérique.

D'après Berthelot (31) la température d'ébullition du mercure est de $357^\circ + 0,076^\circ (p - 760)$, p étant la pression atmosphérique comptée en mm. de mercure.

Il est admis actuellement que le point d'ébullition est $356,9^\circ$, ce qui nous fait modifier la formule de Berthelot : $356,9^\circ + 0,076^\circ (p - 760)$.

Appelons δ la correction de température : $\delta = 0,076^\circ (p - 760)$.

On voit immédiatement que la variation de la pression atmosphérique donne lieu à une correction non négligable.

Poids de la colonne de vapeur de mercure :

La hauteur de la colonne de vapeur de mercure est constante; elle est de 25 cm., et pratiquement indépendante du régime de chauffage, à cause de la forme de l'appareil.

$$\text{Son poids non corrigé} = \frac{25 \times 200,6 \times 273}{22400 (273 + 357)} = 0,1 \text{ g. par cm}^2.$$

Cette pression correspond à une colonne de mercure de 0,07 mm de hauteur; elle augmente le point d'ébullition de $0,076^\circ \times 0,07 = 0,005^\circ$, ce qui est négligeable.

Surchauffe de la vapeur de mercure.

On sait que le mercure est surchauffé lors de son ébullition; la soudure du couple devra être placée au centre de la zone de vapeur saturante isotherme, c'est-à-dire à une distance assez grande de la surface du mercure.

C. Transformation des f.e.m. en températures.

1. *Pour la première échelle :*

$$E_m = E_o^x - E_o^l \quad (1) \quad \text{donne } t_m = t_x - t_l \frac{Et_l}{Et_x} \quad (1')$$

où :

t_m est la température déduite de la déviation du galvanomètre,

t_x la température de la soudure A, connue lors de l'étalonnage,

t_l la température de la soudure froide,

E_l la f.e.m. pour 1° à la température t_l ,

E_{t_x} la f.e.m. pour 1° à la température t_x .

(Ces deux dernières valeurs sont données par la courbe de la figure 30 de 0° à 1400° .)

2. *Pour la deuxième échelle :*

$$E_m = E_o^x - E_o^{\text{Hg}} \quad (2)$$

Or, $E_o^{\text{Hg}} = E_o^{356,9} + E_{356,9}^{356,9} + \delta$

remplaçons E_o^{Hg} par sa valeur dans (2)

$$E_m = E_o^x - E_o^{356,9} - E_{356,9}^{356,9} + \delta$$

Or, $E_o^x - E_o^{356,9} = E_{356,9}^x$

donc : $E_m = E_{356,9}^x - E_{356,9}^{356,9} + \delta$

Dans les limites normales de pression atmosphérique (747 à 773 mm) δ n'est pas supérieur à 1° .

Pour les températures, on a :

$$t_m = t_x - \delta \frac{E_{356,9}^{356,9}}{E_{t_x}}$$

$E_{356,9}$ est la f.e.m. pour 1° aux environs de $356,9^\circ$ soit $42 \mu\text{V}$.

E_{t_x} peut varier pour cette échelle de 42 à $43 \mu\text{V}$,

en écrivant $\delta \frac{E_{356,9}}{E_{t_x}} = \delta$, nous faisons une erreur plus petite que

$0,02^\circ$: elle est négligeable. Finalement, nous avons :

$$t_m = t_x - \delta \quad (2')$$

3. Pour la troisième échelle :

$$E_m = E_o^x - (2 E_o^{\text{Hg}} - E_o^l) \quad (3)$$

en vertu d'un raisonnement analogue :

$$E_m = E_o^x - 2 E_o^{356,9} - 2 E_{356,9}^{356,9} + \delta + E_o^l$$

Nous écrivons : $E_o^x - 2 E_o^{355,9} = E_c^x$

c étant la température d'une soudure fictive qui a un potentiel de : $2 E_o^{356,9}$. D'après les tableaux publiés par les fabricants de fils de couples, $c = 701,5^\circ$, il est donné pratiquement par le zéro de la deuxième échelle et se situe à 703° , cet écart de $2 \text{ }^\circ/\text{ }^\circ$ est très faible; il montre que les couples sont voisins du couple étalon qui a servi à l'élaboration des tables.

En transformant en température, nous avons :

$$t_m = t_x - 2 \delta \frac{E_{356,9}}{E_{t_x}} + t_l \frac{E_l}{E_{t_x}} \quad (3')$$

Si l'on admet que :

$$2 \delta \frac{E_{356,9}}{E_{t_x}} = 2 \delta \quad \text{avec } \delta \leq 1^\circ$$

et E_{t_x} variant, pour la 3^e échelle, de 42 à $36 \mu\text{V}$, l'erreur à 1200° peut atteindre $0,3^\circ$; il est préférable d'en tenir compte, et l'on

trouvera dans le tableau XIX, ci-dessous, les valeurs de $2 \delta \frac{E_{356,9}}{E_{t_x}}$ en fonction de 2δ et de la température t_x , de 700° à 1400° .

TABLEAU XIX.

2 δ ° C	$2 \delta \frac{E_{356,9}}{E_{t_x}}$							
	700 ° C	800 ° C	900 ° C	1000 ° C	1100 ° C	1200 ° C	1300 ° C	1400 ° C
0,5 . . .	0,5	0,5	0,5	0,5	0,6	0,6	0,6	0,6
1,0 . . .	1,0	1,0	1,0	1,1	1,1	1,2	1,2	1,3
1,5 . . .	1,5	1,5	1,5	1,6	1,7	1,7	1,8	1,9
2,0 . . .	2,0	2,0	2,1	2,2	2,2	2,3	2,4	2,5

4. Quatrième échelle.

Par analogie, on aura :

$$t_m = t_x + 3\delta \frac{E_{356,9}}{E_{t_x}} + 2t_l \frac{E_{t_l}}{E_{t_x}} \quad (4')$$

Je ne me suis pas servi de cette échelle, car les températures que j'avais à mesurer dépassaient rarement 1150° à 1200° (on verra plus loin comment il faut utiliser la 3^e échelle pour des températures supérieures à 1200°).

* * *

Quand t_x est la température inconnue de la soudure A, on prend la température t_m correspondant à la déviation sur les courbes d'étalonnage et les formules deviennent respectivement :

$$t_x = t_m + t_l \frac{E_{t_l}}{E_{t_x}} \quad (5')$$

$$t_x = t_m + \delta \quad (6')$$

$$t_x = t_m + 2\delta \frac{E_{356,9}}{E_{t_x}} - t_l \frac{E_{t_l}}{E_{t_x}} \quad (7')$$

$$t_x = t_m + 3\delta \frac{E_{356,9}}{E_{t_x}} - 2t_l \frac{E_{t_l}}{E_{t_x}} \quad (8')$$

Pour toutes ces échelles, les formules qui permettent la mesure des températures avec grande exactitude sont très simples.

DESCRIPTION DES APPAREILS

Appareil à production de vapeur de mercure.

L'appareil à production de vapeur de mercure (fig. 32) est en verre Pyrex, de 1,5 à 2 mm d'épaisseur; il comporte quatre parties :

- 1° Un ballon servant à émettre la vapeur;
- 2° Un tube fermé à son extrémité inférieure, chauffé par le courant de vapeur, dans lequel sont placés les couples en opposition;
- 3° Un réfrigérant ascendant;
- 4° Un tube muni d'un siphon ramenant le mercure condensé au générateur de vapeur.

Le ballon très aplati a une capacité de 100 cm³, il contient 500 g. de mercure.

Les tubes servant de passage aux vapeurs, ont été largement calculés pour qu'il n'y ait pas de surpressions, ils sont de 5,8 cm² dans la partie constituant une jaquette thermostatique et de 2 cm² dans le tube latéral conduisant au réfrigérant.

Le bas du tube central fermé se trouve à 5 cm. de la surface du mercure pour éviter les projections de gouttelettes qui sont à une température plus élevée que la vapeur; ce tube a une longueur de 20 cm.

Le tube latéral est incliné pour éviter le retour du mercure dans la zone qui est à température constante. La condensation de la vapeur se fait à la fois dans ce tube et à sa jonction avec le réfrigérant; la section de ce dernier étant grande, les variations de chauffage du générateur ont une influence négligeable sur la hauteur de la colonne de vapeur. La distance du niveau supérieur de la colonne de vapeur à la soudure réfrigérée par l'eau est d'environ 5 cm.

Le réfrigérant, refroidi sur une hauteur de 20 cm sert surtout à fixer le brouillard de mercure.

Pour éviter le renouvellement inutile de l'air dans le réfrigérant, ce dernier est surmonté d'un tube capillaire de 50 cm de longueur et de 1 mm de diamètre intérieur.

Le ballon, la gaine thermostatique et une partie du tube latéral doivent être calorifugés; l'expérience montre qu'il faut environ 1 cm d'épaisseur de cordelettes et de feuilles d'amiante pour assurer une bonne protection contre le refroidissement. Le générateur de vapeur est chauffé par une résistance logée dans une enceinte d'amiante formant une cavité dans laquelle vient se placer le ballon. Il faut 255 watts pour obtenir une bonne ébullition de mercure.

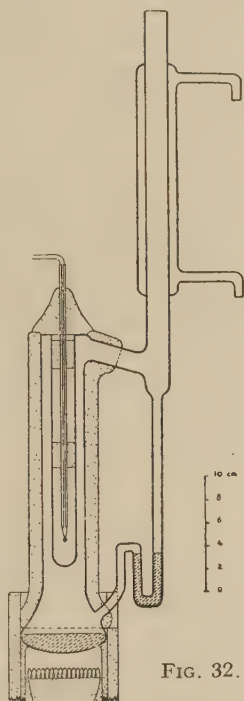


FIG. 32.

Couples.

Ainsi qu'il a été dit précédemment, tous les couples ont 140 cm de longueur. N'ayant pas à mesurer des températures supérieures à 1.100°, il n'en a été utilisé que deux en opposition.

Les mêmes bobines de Chromel et d'Alumel, N° 22 BS, ont été employées en observant les précautions indiquées par les fabricants.

Pour vérifier leur interchangeabilité, les couples ont été mis en opposition, d'abord vers 1000°, puis vers 360° dans l'appareil à vapeur de mercure. La f.e.m. résultante de cette opposition n'est pas appréciable sur une échelle graduée permettant de lire moins

de 0,5°; il faut la déceler au potentiomètre; elle n'est d'ailleurs pas nécessairement due à la qualité des couples, mais provient probablement de petites inégalités de température entre les soudures.

L'essai à 1000° présente l'avantage de supprimer l'érouissage inévitable au voisinage du point de soudure. On sait qu'une différence de densité, en un point d'un fil métallique, donne des f.e.m. parasites si les deux extrémités de la partie modifiée ne sont pas à la même température.

Le couple A, seul appelé à subir des efforts mécaniques ou thermiques importants, est sectionné à 50 cm. de la soudure et les brins sont réunis par de petits serre-fils¹, ce qui facilite beaucoup le montage des gaines d'isolement et permet de remplacer, aussi souvent qu'il est nécessaire, la partie détériorée par un couple de longueur identique dont l'interchangeabilité aura été vérifiée.

Lors du montage définitif, les couples B et C sont protégés aux environs de la soudure chaude, par des tubes de verre du plus petit diamètre possible, de 25 cm de longueur. Ces tubes, réunis en faisceau par fil de cuivre de quelques dixièmes de mm, sont maintenus dans le tube chauffé par la vapeur de mercure au moyen de deux bourrages de cordelette d'amiante. Il est important que les soudures ne soient pas en contact l'une avec l'autre, et avec la paroi.

Soudures froides.

La jonction de six fils de couples avec les fils de cuivre constitue six soudures froides. Il est nécessaire de connaître avec précision leur température qui doit être la même pour toutes.

Le fil de cuivre employé a 0,7 mm de diamètre. Chaque circuit a une résistance de 0,143 Ω ; la variation de conductibilité en fonction de la température est négligeable.

Quand on ne peut se procurer régulièrement la glace nécessaire pour maintenir les soudures froides à 0°, elles sont placées dans un vase d'Arsonval ou dans un récipient calorifugé avec du carton ondulé ou du feutre, une épaisseur de 5 cm est suffisante.

Les jonctions, soudées à l'étain, sont placées dans six petits tubes de verre maintenus symétriquement autour d'un septième tube dans lequel plonge un thermomètre gradué au 1/5 de degré; tous ces tubes sont remplis de pétrole. Pour éviter les variations de température dues aux courants d'air le récipient est bouché par un cylindre en paraffine solide au travers duquel passent les 12 fils.

1. Le serre-fils ne doit servir qu'à maintenir les deux brins en contact; il ne doit pas être utilisé comme conducteur de courant, car le rayonnement du four peut amener une différence de température entre ses deux extrémités, ce qui donnerait des f.e.m. parasites de l'ordre de 20 μV (environ 0,5°).

Boîte de connexions.

J'ai utilisé un bloc de paraffine contenant deux rangées de six tubes de verre remplis de mercure et fermés par des bouchons de liège troués. La première rangée sert d'arrivée aux six fils de soudure froide et la deuxième de départ vers le galvanomètre. On intercale entre elles quatre résistances : R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , suivant la manière indiquée sur la figure 33, de telle sorte que la résistance totale du circuit soit toujours la même en branchant le millivoltmètre aux bornes 7, 8 - 7, 10 - 7, 12 - 12, 11 - 12, 9 et 10, 9 (pour ce dernier montage, on met 10 et 4 en court-circuit au moyen d'un fil de cuivre).

Ces 4 résistances se calculent de la manière suivante :

$$R_1 = \text{résist. de } a_2 + c_2 + a_3 + c_3$$

$$R_2 = \text{résist. de } a_1 + c_1 + a_3 + c_3$$

$$R_3 = \text{résist. de } a_1 + c_1 + a_2 + c_2$$

$$R_4 = \text{résist. de } a_3 + c_3$$

En admettant que la température du laboratoire soit de 20° , et que 20 cm de chaque couple soient chauffés :

A à 720° , B à 360° , C à 360° , nous avons :

$$R_1 = 8,6 \Omega$$

$$R_2 = 8,7 \Omega$$

$$R_3 = 8,7 \Omega$$

$$R_4 = 4,3 \Omega$$

En supposant la soudure A à 720° , l'erreur est de $0,12 \Omega$ par 350° d'écart, soit $1/4000$ de la résistance totale; cette erreur, d'ailleurs négligeable, est rectifiée par l'étalonnage.

Ces 4 résistances sont faites en fil des aciéries d'Imphy R.N.C.2, 0,35 mm de diamètre.

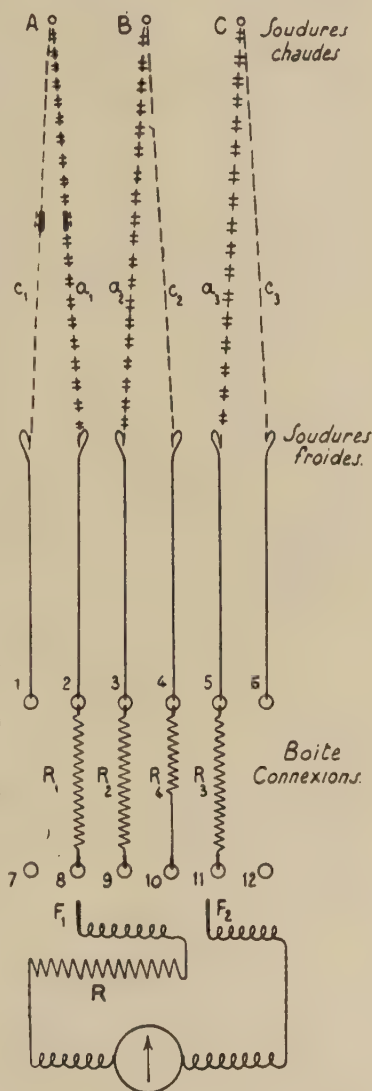


FIGURE 33.

Les contacts entre les godets à mercure se font avec des fiches de cuivre en forme d'U. Les fiches F_1 et F_2 , également en cuivre, qui servent de départ aux fils du galvanomètre, sont plongées dans les godets 7 à 12; elles doivent être inversées si l'on veut mesurer la f.e.m. des soudures B et C.

Il est bon de placer cette boîte de connections à l'abri du rayonnement du four. Il faut se méfier des f.e.m. parasites engendrées par une inégalité de température entre les deux rangées de tubes à mercure, car les 4 résistances forment des couples thermo-électriques avec les fiches de cuivre auxquelles elles sont soudées. Mais, c'est d'ailleurs une propriété du fil R.N.C. 2, les f.e.m. des couples R.N.C. 2-cuivre sont très faibles, 0 à $0,7 \mu V$ par degré, et le coefficient de température de la résistivité du R.N.C. 2 peut être considéré comme nul pour d'aussi petites résistances¹.

La résistance R (fig. 33) doit être en manganine ou constantan, car les fer-nickel-chrome ou les nickel-chrome accusent une diminution de conductibilité, de 1,5 à 2 % pour une élévation de température de 10° , ce qui diminue beaucoup la précision des mesures. R est calculé de telle sorte que le galvanomètre atteigne son maximum de déviation pour une température de 400° , soit $16400 \mu V$.

On emploie avantageusement une résistance à plots, en boîte étanche, de deux à trois fois plus forte au total que la résistance nécessaire. Ce surcroît de résistance est utile pour la mise au point optique du spot lumineux sur toute l'étendue de l'échelle. La résistance totale de cette boîte est de $100 \Omega \times 11$.

Les fils qui mènent au galvanomètre sont des fils de cuivre de 1 mm de diamètre, isolés au caoutchouc et coton; pour plus de précautions, ils ont été trempés pendant quelques instants dans un bain de paraffine fondue.

Installation du galvanomètre.

Il y a toujours avantage à diminuer autant que possible l'angle formé par le rayon incident, issu de la source lumineuse, et le plan de déviation des rayons réfléchis par le miroir du millivoltmètre, et il vaut mieux que le plan formé par les rayons incidents et réfléchis soit vertical quand la déviation du miroir est nulle; de cette façon, les angles de déviation sont toujours comptés positivement.

J'ai monté une installation où l'échelle graduée R (fig. 34) est placée au pied du galvanomètre; la source lumineuse est fixée sur un bâti en poutrelles qui soutient également au miroir M de 5 cm de

1. Catalogue des Aciéries d'Imphy.

large et 75 cm de long, pouvant pivoter autour d'un axe horizontal B, ce qui permet d'amener facilement le spot sur l'échelle graduée, sans toucher au galvanomètre et à la source lumineuse qui sont fixés une fois pour toutes. Ce dispositif a un autre avantage : le trajet des rayons lumineux est grand, sans que l'appareil soit encombrant.

Au lieu d'employer une fente lumineuse, l'image d'un fil très fin est projeté sur la règle graduée; de cette façon, les graduations sont éclairées, les lectures plus faciles et la précision aussi bonne. Mais il est évident que ce système ne peut être employé si l'on veut

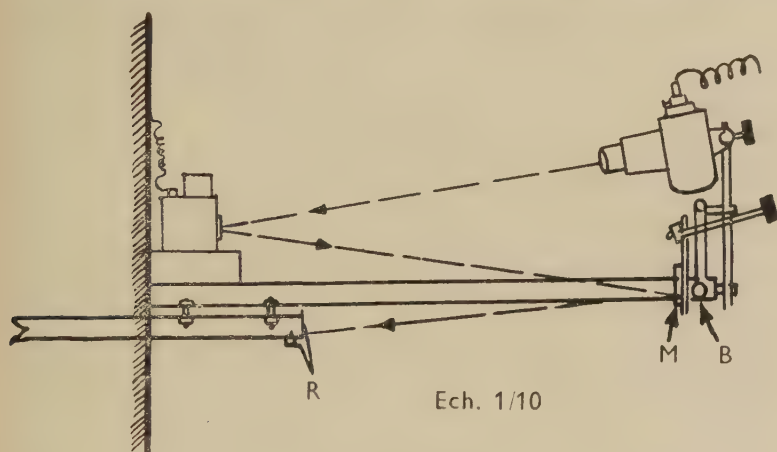


FIGURE 34.

enregistrer photographiquement les déviations du galvanomètre.

Pour les petites variations de zéro, la rectification se fait comme de coutume, en déplaçant la règle graduée, dont 1 mm représente $0,8^\circ$ à $0,9^\circ$.

Fixation des couples thermoélectriques.

Avant de procéder à l'étalonnage, il convient de fixer définitivement les couples B et C dans la jaquette thermostatique qui aura pris sa température de régime après une heure de chauffage. On cherche, par tâtonnements, au moyen d'un des couples, la zone d'égalité de température; son centre ne devra pas se trouver à moins de 15 cm du bord supérieur de cette jaquette. Le chauffage lui-même est réglé de telle manière que la condensation du mercure se fasse au pied du réfrigérant, comme il l'a été dit plus haut.

TABLEAU XXI. — *Étalonnage des Couples par Solidification ou Fusion.*

Corps	Point fus. °C	Chaleur latente fusion calg./g	Densité au point fus. d	calg/cm ³ $l \times d$	Influence oxygène sur point fus.	Densité oxyde au point fus.	Étalonnage par	Observations
Étain	231,9 *	14,0	6,99	98	néant	6,4	solidification	sous une couche de résine.
Cadmium	320,9 *	14,6	7,99	102	d°	7 à 8	d°	—
Plomb	327,3 *	13,66	10,65	109	d°	8 à 9	d°	—
Zinc	419,5 *	5,86	6,48	62	d°	5,4	d°	—
		28,13	6,9	182				
				194				
Antimoine	630,5 *	24,2	6,5	157	d°	5,2 5,6	d°	sous une couche de charbon bois ou de graphite. La sur- fusion est facile.
Aluminium	658,9	76,8	2,38	183	d°	3,5	d°	L'oxyde est plus dense que le métal.
		80		190				
		63		97				
Chlorure de potassium	770,3	74,1	1,54	114	d°	—	surfusion	en creuset de platine.
		86		132			ou fusion	
Chlorure de sodium .	800,4	97	1,55	150	d°	—	surfusion	en creuset de platine.
		124		192			ou fusion	
Sulfate de potassium.	1069,1	—	1,89	—	—	—	fusion	en creuset de platine.
Cuivre	1083 *	42	8,22	345	abaisse- ment rochage	6 (solub.)	solidifica- tion	sous une couche de graphite.
					néant	néant	d°	
Argent	960,5 *	21	9,51	200				sous une couche graphite.
		25		238				
Or	1063,0 *	15,8	19 (?)	300				

CHAPITRE II

Les points de fusion ou d'ébullition marqués d'un *, dans les tableaux XX et XXI, sont tirés de l'ouvrage de M. G. Ribaud (39). Ceux de l'aluminium, des chlorures de potassium et de sodium, du sulfate de potassium et du mercure ont été repris dans les ouvrages généraux : Gmelin-Kraut, Mellor, Pascal, etc.; ils sont admis par le "Bureau of Standards" et la "Physik. Techn. Reichsanstalt".

Par ébullition.

TABLEAU XX.

Corps	Point ébullition à 760 mm	Chal. latente vapeur cal.gr/cm ³ de vapeur	Influence pression atmosphérique. $PtEb = t_{760} + \delta$ δ en °C (1)
Eau	100 *	0,32	0,0367 (p-760) (2)
Mercure	356,9	0,26 (?)	0,076 (p-760) (31)
Soufre	444,6 *	0,29	0,909 (p-760) (32) (33)
Cadmium. . . .	767	0,28	0,111 (p-760) (34) (35)
			(36) (37)
Zinc	907	0,28	0,144 (p-760) (38)
			0,133 (p-760) (36)
			0,125 (p-760) (34)

(1) Je n'ai pas employé dans le cas de l'eau et du soufre un deuxième facteur de correction, son importance étant négligeable.
 (2) Valeur moyenne.

Ces deux tableaux demandent quelques commentaires :

1^o On remarquera combien la chaleur transmise par l'unité de volume d'un métal ou d'un sel à son point de solidification, peut être différente d'un corps à l'autre; on comprend donc pourquoi il est si commode de se servir du cuivre, de l'argent ou de l'or pour effectuer un étalonnage.

2^o Les chaleurs latentes de fusion de plusieurs métaux sont mal connues; celles des chlorures alcalins sont encore beaucoup moins précises.

3° Il serait bon de pouvoir conjuguer ces valeurs avec les conductibilités thermiques aux mêmes températures; on en déduirait des enseignements intéressants sur les éléments qui peuvent servir de points fixes.

4° Les chaleurs latentes de vaporisation par cm^3 , de vapeur sensiblement les mêmes dans tous les cas, sont plusieurs centaines de fois plus faibles que les chaleurs latentes de solidification par cm^3 . Cette différence d'ordre de grandeur donne une idée de la difficulté que l'on éprouve pour prendre correctement un point d'ébullition, d'autant plus que les vapeurs condensées forment un brouillard qui descend mal à cause des courants de convection, phénomène facile à observer lorsque l'on fait bouillir du soufre, par exemple, dans un tube de verre.

POINTS FIXES UTILISÉS

A) Première échelle.

1. *Vapeur d'eau*, 100° à 760 mm. On se construit un appareil analogue à celui qui est employé pour l'étalonnage des thermomètres. Le couple se trouve à 3 cm environ du niveau de l'eau et à 15 cm de profondeur dans la vapeur.

2. *Étain 231*, 85°. Le couple est protégé par un tube de silice d'un diamètre extérieur de 4 mm et intérieur de 3 mm; le métal fondu dans un creuset réfractaire de 90 mm de hauteur extérieure, est recouvert d'une mince couche de résine.

Influence de la profondeur d'immersion de la soudure.

Profondeur mm.	40	45	50	55
Déviatio <i>n</i> galvano. . . mm.	238,75	239,25	239,25	239,25

On voit donc combien une profondeur insuffisante peut fausser un étalonnage. Tous les étalonnages qui suivent ont été obtenus avec une immersion d'au moins 50 mm pour éviter le refroidissement dû à la conductibilité des fils du couple; cependant, la soudure a toujours été maintenue à une dizaine de mm des parois du creuset.

3. *Plomb 327*, 3°. Aucune précaution spéciale contre l'oxydation n'a été prise. Il y a trois paliers de solidification, approximativement de même durée, à 0,25 mm l'un de l'autre, c'est celui du milieu qui a servi de point fixe. Il est probable que ces différents

paliers proviennent de la petite quantité de chaleur disponible par unité de volume.

4. *Mercure* 356, 9° à 760 mm. L'appareil qui sert à déterminer ce point et les conditions de travail sont décrits plus haut.

B) Deuxième échelle.

4^{bis}. *Mercure* 356, 9° à 760 mm. Cette température sert de zéro à la deuxième échelle.

5. *Zinc* 419, 5°. Point fixe facile à déterminer sans prendre de précaution contre l'oxydation.

6. *Soufre* 444, 6° à 760 mm. Pour obtenir une précision, même de l'ordre du degré, il est indispensable de s'inspirer des précautions indiquées par G. Ribaud (39). On aura soin de boucher partiellement le tube de verre dans lequel se fait l'ébullition pour éviter l'inflammation spontanée des vapeurs.

L'étalonnage peut se faire avec les fils de couple non isolés par une gaine, car la couche de sulfure formée, d'environ 0,008 mm, protège le métal contre une attaque plus profonde, et ses propriétés mécaniques et thermoélectriques ne semblent pas être modifiées pour autant que le temps de contact avec les vapeurs de soufre ne dépasse pas dix minutes.

7. *Antimoine* 630,5°. Point fixe, facile à prendre en milieu réducteur. Le graphite pulvérisé n'est pas à recommander; le charbon de bois en poudre ou la suie donnent de bons résultats à condition qu'il n'y ait pas de rentrée d'air importante dans le four, car la combustion vive du réducteur peut fausser la température. Une surfusion de quelques degrés est sans inconvénient, car le palier de cristallisation est parfaitement horizontal dans ce cas.

8. *Aluminium* 658,9°. Ce point est difficile à déterminer. L'oxyde est plus dense que le métal; il se sépare mal. Il semble qu'il y ait un véritable cloisonnement du liquide par les pellicules d'alumine qui sont introduites chaque fois que l'on plonge la canne pyrométrique dans le contenu du creuset. Le passage de l'état liquide à l'état solide est accompagné d'un très grand retrait (environ 2 %); il se forme un puits réduisant beaucoup la surface de contact entre le métal et la canne pyrométrique.

La silice du tube de protection donne plusieurs réactions avec l'alumine fondu :

a) Formation du silicium; d'après Vigoureux (40) cette réaction s'amorce à 800° et se poursuit avec légère incandescence; il est incontestable que la réduction commence à plus basse température;

le changement de teinte de la silice que nous avons observé en témoigne.

b) Le silicium formé donne du siliciure d'aluminium.

c) Formation de silicate d'aluminium, mais celui-ci n'a pas d'influence sur la température de la fusion; le plus fusible de la série (à 95 % SiO_2) fond vers 1150° .

Il est donc recommandé de se servir d'un bloc d'aluminium comme métal de départ, plutôt que de tôle toujours superficiellement oxydée avant d'atteindre la fusion, et de protéger le thermocouple par un tube en alumine ou en réfractaire très alumineux.

La chute de température doit être très lente, car le palier isotherme est de courte durée.

C) Troisième échelle.

9. *Sulfate de potassium* $1069,1^\circ$. Le sulfate de potassium ne convient pas pour l'étalonnage du chromel-alumel, car les fils sont rapidement attaqués; une gaine en silice, même mince, rend la précision douteuse.

10. *Cuivre* 1083° . De tous les oxydes de cuivre, seul l'oxyde cuivreux, Cu_2O , est stable dans les conditions d'étalonnage : Debray et Joannis (42). La température de fusion des mélanges $\text{Cu} + \text{Cu}_2\text{O}$ a été étudiée par plusieurs auteurs, entre autres, par Slade et Barrow (43), l'eutectique qui contient 3,5 % de Cu_2O fond à 1065° ; avec 20 à 95 % de Cu_2O , la température de fusion est constante à 1195° et il y a séparation des deux couches. On remarquera que l'eutectique ne contient que 0,4 % d'oxygène.

On sait que l'oxyde cuivreux est réduit à 700° par le carbone [Doeltz et Graumann (43)] et à 300° par l'oxyde de carbone [Hauser (44)]; mais la surface d'échange étant relativement petite et peu renouvelée, il ne faut pas s'attendre à une réduction immédiate. Il convient donc de prendre des précautions contre l'oxydation, bien avant la fusion, en couvrant le métal d'une couche de graphite. Le tube de protection en silice n'est pas attaqué.

11 et 12. *Argent* $980,5^\circ$ et *Or* 1063° . Il est regrettable que l'on ne puisse pas se servir couramment de l'or et de l'argent à cause de leur prix. Ces deux métaux font partie de la série des points fixes internationaux comprenant l'eau, le soufre, l'antimoine, l'argent et l'or. En ce qui concerne l'or, il peut être remplacé (comme d'ailleurs le sulfate de potassium) par le cuivre dont la température de fusion est proche; quant à l'argent, il n'est pas remplaçable, car c'est le seul corps qui permet un étalonnage certain entre 900° et 1000° .

La méthode de fusion du fil d'or, commode pour le couple platine-platine rhodium n'est pas utilisable avec le chromel-alumel.

13 et 14. *Chlorure de potassium* 770, 3° et *chlorure de sodium* 800, 4°. Les essais d'étalonnage, par les méthodes de la fusion ou de la surfusion, donnent, en protégeant le couple par une gaine, des paliers qui ne se produisent pas à température constante; leur durée ne dépasse pas 20 à 30 secondes.

Avant de procéder à l'étalonnage du couple sans gaine, j'ai voulu éprouver la résistance du chromel-alumel au chlorure de potassium à 850°, donc à une température supérieure à celle des deux points fixes. L'opération a été faite dans un creuset de platine de 75 mm de haut. Pour augmenter la surface d'attaque, les fils ont été tordus en spirale de 12 mm de diamètre.

Une longueur de couple de 75 mm a été immergée pendant 45 minutes; après refroidissement, les fils ont été soigneusement brossés et repesés; la perte de 0,028 g. est répartie sur la portion immergée, et correspond à une attaque de 0,01 mm de profondeur. Ce chiffre est certainement exagéré, car les vapeurs ont visiblement attaqué les deux fils sur une hauteur supplémentaire de 7 à 8 cm; ils semblent avoir résisté de la même façon à l'action du chlorure de potassium.

En observant la déviation du spot au cours d'un étalonnage, j'ai remarqué que l'attaque des fils du couple ne se fait que lorsqu'ils sont en contact avec le chlorure fondu. Tant qu'ils sont protégés par les cristaux, le spot se déplace avec une très grande régularité; à partir de la fusion, et surtout à une trentaine de degrés au-dessus de celui-ci, on observe des déviations irrégulières de deux genres :

a) des mouvements saccadés, d'environ 1 mm d'amplitude, résultant de l'attaque;

b) des déviations plus lentes et moins heurtées, dues au courant de convection.

A une dizaine de degrés au-dessus du point de fusion, les variations brusques ont une amplitude imperceptible et la convection est presque inexistante. Il semble qu'il y ait une relation entre les deux genres d'oscillations, une hausse ou une baisse de température due à la convection, est suivie d'une attaque.

Le fait que l'attaque des fils est à peu près nulle à la température de fusion a une grande importance, car il permet de procéder, sans erreur appréciable, à l'étalonnage en ne protégeant pas le couple thermoélectrique.

Méthodes d'étalonnage. Comparaison.

L'étalonnage des couples par les chlorures alcalins, se fait le plus souvent par la surfusion; la méthode est rapide, mais présente deux défauts :

1. La surfusion n'est pas toujours facile à obtenir. On y arrive en refroidissant assez rapidement le contenu du creuset. Le phénomène est diminué, et même annulé, par la présence de poussières ou de cristaux sur les fils du couple; le poli du creuset intervient également.

2. La température de fusion n'est exacte que si elle est suivie d'un palier isotherme; le plus souvent, on obtient une courbe, dans ce cas la température de fusion est donnée par le point de rencontre de cette courbe extrapolée avec la courbe des abaissements de température avant la cristallisation. La rapidité de la chute de température avant et après la surfusion provoque une imprécision qui atteint facilement $0,5^{\circ}$ et même davantage.

J'ai modifié la détermination des points de fusion des chlorures alcalins, en utilisant une méthode rapide n'ayant pas les inconvénients de la surfusion. Si l'on retire un thermocouple, après la fin de la surfusion, mais avant la congélation totale, on voit que la soudure et les fils sont enrobés par une couche de chlorure alcalin dont on peut augmenter l'épaisseur par des plongées successives dans le liquide. Quand elle a environ 3 mm d'épaisseur, la soudure est placée très près de la surface du bain plus ou moins solide, ce qui maintient sa température un peu en dessous du point de fusion. Le creuset est ensuite chauffé avec une flamme moyenne, pour revenir à la fusion complète; quand on en est proche, le couple est plongé dans le liquide.

La température monte régulièrement, d'abord rapidement, puis de moins en moins vite. Au moment de la fusion des cristaux qui entourent la soudure, on note une déviation brusque du spot. Le point de fusion est donné par la fin de la hausse régulière de la température.

Cette opération qui se résume, en somme, à fondre un sel dans un bain thermostatique à une température voisine du point de fusion, ne dure que quelques minutes, elle est plus facile à conduire que la surfusion et les observations s'effectuent aisément.

Cette méthode de détermination de point fixe et celle de la surfusion peuvent d'ailleurs être exécutées successivement, sans la moindre difficulté, les opérations se contrôlant mutuellement.

Les tableaux XXII et XXIII donnent les résultats obtenus par l'une et par l'autre.

1. *Chlorure de potassium.*

TABLEAU XXII

Couples	Déviati on du spot à la fusion mm	Déviati on du spot à la surfusion mm	Température soudure froide °C
A	97,5	97,0	20,8
	97,75	97,75	↓
	97,75	98,0	↓
	98,0	98,0	21,0
Moyennes	97,7	97,6	20,9
B	97,0	97,0	20,0
	96,5	96,5	20,0
	96,5	96,0	20,0
	97,0	96,5	20,0
Moyennes	96,8	96,1	20,0

2. *Chlorure de sodium.*

TABLEAU XXIII

	Déviati on du spot à la fusion mm	Déviati on du spot à la surfusion mm	Température soudure froide °C
	137,0	136,5 ⁽¹⁾	23,4
	136,5	136,5 ⁽¹⁾	23,4
	137,0	135,5 ⁽²⁾	23,4
	137,0	Pas de surfusion ⁽³⁾	23,4
Moyennes	136,9	136,2	23,4
⁽¹⁾ Chute de température avant surfusion : 50° p.min. env. ⁽²⁾ Chute de température avant surfusion : 100° p.min. env. ⁽³⁾ Chute de température : 30° p.min. env., pas de surfusion.			

Pour les surfusions, la vitesse de refroidissement est de 50° par min. et la surfusion de 5° en moyenne.

Les couples A et B sont constitués par des fils provenant de différents lots. En tenant compte de la température de la soudure froide, on peut voir, en tenant compte des chiffres de ce tableau, que leurs f.e.m. sont les mêmes à moins de 20 μ V près à 770°.

Cette nouvelle méthode donne des déviations un peu plus fortes que celles obtenues par surfusion. Pour le chlorure de potassium, les écarts entre les moyennes sont de 0,1 mm pour l'un des couples, et 0,7 mm pour l'autre. Pour le chlorure de sodium, cet écart est de 0,7 mm. En température, la nouvelle méthode indique donc 0,6° en plus; étant donnée la courte durée du palier de surfusion, la concordance est donc bonne.

ÉTALONNAGE AU-DESSUS DE 1050°

Dans certains cas, il est bon d'utiliser un troisième couple placé dans la vapeur de mercure et qui soit en opposition avec le couple principal. Cette échelle de température, qui est comprise entre 1050° et le point de fusion de la soudure, sera étalonnée par comparaison avec un couple platine-platine-rhodium ou avec un pyromètre optique, car les seuls points fixes que l'on ait à sa disposition, sont ceux de l'or et du cuivre, et ils ne donnent qu'un début de courbe. Il est plus simple de se servir seulement de 2 couples en opposition, en augmentant la résistance R (fig. 33); la sensibilité et la précision sont évidemment plus faibles. De toutes façons, quel que soit le système employé, il ne faudra pas s'attendre à obtenir une grande fidélité, car au-dessus de 1200°, les couples vieillissent très rapidement.

CHAPITRE III

ÉTUDE DE LA CONSTANCE DE LA F.E.M. DES COUPLES DANS LA VAPEUR DE MERCURE

J'ai pu, grâce à l'amabilité de M. F. Trombe, faire quelques mesures avec son potentiomètre de précision mesurant le μV . Ces mesures ont porté :

- 1° sur l'influence de la surchauffe de la vapeur de mercure;
- 2° sur la différence de température entre les soudures B et C;
- 3° sur l'instabilité des couples B et C, caractérisée par de petites variations rapides de f.e.m., indépendantes des variations de la pression atmosphérique (fig. 33).

Influence de la surchauffe de vapeur de mercure.

TABLEAU XXIV

Couples	Chauffage watts	f.e.m. μV	Δ f.e.m. μV	Δ Temp. $^{\circ}C$
B	255	14.080	}	0,16
B	330	14.087		
C	255	14.076	}	0,12
C	330	14.081		

Différence de température entre B et C, en régime normal (255 watts)

TABLEAU XXV

Couples	Temps (h.)	f.e.m. μV	Δ f.e.m. μV	Δ Temps $^{\circ}C$
B	3	14.130	}	0,12
C		14.125		
B	7	14.085	}	0,12
C		14.080		
B	27	14.077	}	0,05
C		14.075		

Instabilité des couples en régime normal (255 watts).

TABLEAU XXVI.

Couples	Temps (h.)	Δ f.e.m. μV	Instabilité μV	Instabilité $^{\circ}C$
B	3	14.130	± 1	$\pm 0,025$
B	27	14.077	± 1	$\pm 0,025$
C	3	14.125	± 2	$\pm 0,050$
C	27	14.075	± 2	$\pm 0,050$

La différence à peu près constante entre les deux couples qui se retrouve dans toutes ces mesures peut provenir de plusieurs causes : non-identité des couples, différence de résistance entre les circuits, ou température inégale des soudures dans le tube thermostatique. Quoi qu'il en soit, elle est faible.

Les différences de f.e.m., provenant d'une variation de chauffage, sont peu importantes, puisqu'une augmentation de 30 % du courant de chauffage se traduit par un accroissement de 7 μV .

Les variations du secteur n'atteignant pas 10 % donnent moins de 2 μV d'écart, soit 0,05°.

L'instabilité des couples provient vraisemblablement d'un manque de régularité dans l'ébullition du mercure.

La jaquette thermostatique est la seule partie de l'appareillage qui doit être surveillée; j'ai remarqué qu'après trois cents heures environ, le mercure doit être filtré, car il contient de l'oxyde HgO qui se forme vers 350°, principalement à la base du réfrigérant, et que cet oxyde pourrait peut-être obstruer le tube de retour.

CHAPITRE IV

TEMPÉRATURE D'ÉBULLITION DU CADMIUM ET DU ZINC

Il m'a semblé intéressant d'utiliser les points d'ébullition du cadmium et du zinc pour étalonner des couples thermoélectriques. Ce travail servira, en même temps, d'exemple d'application des formules de calcul de température exposées auparavant.

On admet comme points d'ébullition les chiffres concordants établis par von Braune (36), Leitgeb (41), Baur et Brunner (38) :

Cadmium : $767^{\circ} \pm 2^{\circ}$ (à pression normale),
Zinc : $907^{\circ} \pm 1^{\circ}$ (à pression normale).

Les corrections pour variation de la pression atmosphérique sont données dans le tableau XXI; celle de von Braune a été utilisée ci-après pour le zinc.

Appareillage.

L'appareil que j'ai utilisé se compose de deux fours superposés (fig. 35). L'ébullition se fait dans un creuset de graphite qui est maintenu en place dans les deux fours par un support de graphite, dont la hauteur est telle que le métal soit chauffé par le four inférieur, tandis que les vapeurs le sont par celui du dessus. Le creuset est entouré de deux ceintures d'amiante A et B; la première supprime la surchauffe de la vapeur par le four inférieur, la seconde empêche l'arrivée d'air autour du creuset. Les deux fours se règlent séparément par des rhéostats.

Il y avait intérêt à prendre le point d'ébullition en l'absence d'oxygène et sans apport de gaz inerte.

Le creuset est fermé par une plaque d'amiante percée de deux trous : l'un de 6 à 7 mm de diamètre pour la canne, l'autre de 3 mm pour les vapeurs.

Pour ne pas oxyder le métal pendant la période qui précède l'ébullition, il faut d'abord porter la partie supérieure du creuset chargé et fermé, à 730° - 750° pour le cadmium, et 850° - 880° pour le zinc (à cette température, l'oxyde de carbone peut être

assimilé à un gaz inerte), finalement, on chauffe la partie inférieure pour provoquer l'ébullition. Les vapeurs sortant continuellement à grande vitesse du four empêchent les rentrées d'air. Les vapeurs du zinc s'enflamment au contact de l'air, mais celles du cadmium ne s'oxydent pas aussi facilement.

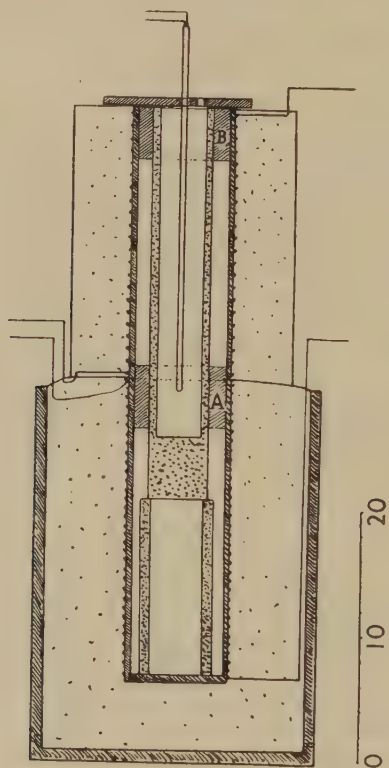


FIGURE 35.

Le tube de protection du couple est en silice mince; il est peu attaqué par les vapeurs métalliques.

Il faut régler la température de la partie supérieure du creuset par tâtonnements; pour être certain qu'elle ne dépasse pas le point d'ébullition, j'ai chauffé à 880° environ pour le zinc et 740° pour le cadmium. On verra sur la figure 36 que malgré le faible écart entre la température de la paroi et celle de l'ébullition, la température des vapeurs de cadmium est de 3° à 7° plus basse que celle du liquide; les mêmes chiffres ont été obtenus pour le

zinc. Ayant l'intention de faire voyager le couple pyrométrique, tant dans la vapeur que dans le liquide, je ne l'ai pas muni de protection contre les pertes par rayonnement (la température du liquide a été admise comme étant la température vraie d'ébullition, selon la méthode de Leitgeb). Le chauffage de la partie inférieure du creuset est réglé d'avance, de telle façon qu'à vide, elle

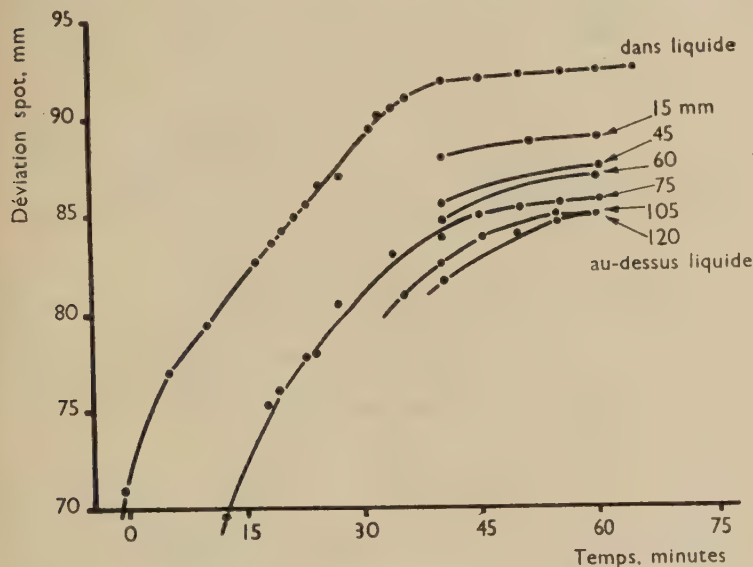


FIGURE 36.

atteigne une température de 200° à 250° supérieure au point d'ébullition du métal considéré.

Les calculs sont complètement développés ci-après, afin de montrer comment interviennent les corrections qu'il faut faire pour tenir compte de la soudure froide et de la pression atmosphérique.

Opérations et Calculs.

I. CADMIUM.

La figure 37 montre l'élévation de température en fonction du temps, à différents niveaux dans le creuset; on voit que la déviation du galvanomètre a été constante, à 0,5 mm près, pendant 25 minutes dans le liquide.

La courbe A correspond à la température du liquide; les

courbes B, C, D, E, F, G, à celles prises respectivement à 15, 45, 60, 75, 105 et 120 mm au-dessus du liquide.

On se rappellera qu'un millimètre de déviation représente 0,8° environ.

1^{er} *essai*. Métal chauffé 370 g.
 Volume à t. éb. 41 cm³.
 Hauteur du liquide 3,8 cm.
 Déviation galvanomètre. . 92,5 mm pendant 25 min.
 Température soudure froide 23°.
 Pression atmosphérique . . { 759,1 mm à 22°5 soit,
 { 756,3 mm à 0°.

Dans l'intervalle 700° à 1100°, la formule à employer est :

$$t_m = t_x - 2\delta \frac{E_{356,9}}{E_{t_x}} + t_l \frac{E_{t_l}}{E_{t_x}} \quad (3')$$

d'après le tableau XXI des températures d'ébullition =

$$\begin{aligned} t_x &= 767^\circ + \delta \\ &= 767^\circ + 0,111^\circ (756,3 - 760) = 766,6^\circ \\ 2\delta \frac{E_{356,9}}{E_{t_x}} &= 2 [0,076^\circ (756,3 - 760)] \frac{E_{356,9}}{E_{767}} \\ &= -0,56^\circ \frac{E_{356,9}}{E_{767}} \end{aligned}$$

en consultant le tableau XIX des valeurs de $2\delta \frac{E_{356,9}}{E_{t_x}}$, nous voyons,

en arrondissant, que $2\delta \frac{E_{355,9}}{E_{t_x}} = -0,6^\circ$.

$$t_l \frac{E_{t_l}}{E_{t_x}} = 23^\circ \times \frac{0,040}{0,042} = 21,9^\circ.$$

Finalement la déviation correspond à une température de :

$$t_m = 766,6^\circ + 0,6^\circ + 21,9^\circ = 789,1^\circ.$$

2^e *essai*. Métal chauffé environ 300 g.
 Déviation galvanomètre. . 96,0 mm pendant 15 min.
 Température soudure froide 22°.

Pression atmosphérique. . { 762,65 mm à 22° soit,
 { 759,9 mm à 0°.

$$\begin{aligned} t_x &= 767^\circ + 0,111^\circ (759,9 - 760) = 767^\circ. \\ 2\delta \frac{E_{356,9}}{E_{t_x}} &= 2 [0,076^\circ (759,9 - 760)] \frac{E_{356,9}}{E_{767}} = 0 \end{aligned}$$

$$t_l \frac{E_{tl}}{E_{tx}} = 22^\circ \times \frac{0,040}{0,042} = 21,0^\circ.$$

$$t_m = 767^\circ + 21^\circ = 788^\circ.$$

Le point donné par le premier essai s'écarte d'environ $-2,5$ de la courbe passant par les points de fusion des chlorures de potassium et sodium, et du cuivre. Celui du deuxième essai, au contraire, se place à $+1,25$.

II. ZINC.

1^{er} essai. Métal chauffé 450 g.
Hauteur du liquide 6,5 cm.
Déviation du galvanomètre. 249,0 mm pendant 20 min.
Température soudure froide $19,6^\circ$.
Pression atmosphérique . . 761 mm à 0° .

$$t_x = 907^\circ + 0,133^\circ (761 - 760) = 907,13^\circ.$$

$$2\delta \frac{E_{356,9}}{E_{tx}} = 2 [0,076^\circ (761 - 760)] \frac{E_{356,9}}{E_{907}} = 0,15^\circ.$$

$$t_l \frac{E_{tl}}{E_{tx}} = 19,6^\circ \times \frac{0,040}{0,040} = 19,6^\circ.$$

$$t_m = 907,13^\circ - 0,15^\circ + 19,6^\circ = 926,6^\circ.$$

2^e essai. Métal chauffé env. 350 g.
Déviation du galvanomètre 254 mm pendant 15 min.
Température soudure froide $21,8^\circ$.
Pression atmosphérique . . 758,9 mm à 0° .

$$t_x = 907^\circ + 0,133^\circ (758,9 - 760) = 906,86^\circ.$$

$$2\delta \frac{E_{356,9}}{E_{tx}} = 2 [0,076^\circ (758,9 - 760)] \frac{E_{356,9}}{E_{907}} = -0,17^\circ.$$

$$t_l \frac{E_{tl}}{E_{tx}} = 21,8^\circ \times \frac{0,040}{0,040} = 21,8^\circ$$

$$t_m = 906,86^\circ + 0,17^\circ + 21,8^\circ = 928,8^\circ.$$

Les points donnés par ces deux essais se placent à 1° de part et d'autre de la courbe d'étalonnage.

CONCLUSION. De ces quatre essais, on peut tirer les conclusions suivantes :

1^o L'étalonnage d'un couple par le zinc et le cadmium à l'ébullition, en l'absence de gaz inerte, est réalisable, mais les précisions sont médiocres si on les compare aux autres points fixes. Pour le

cadmium, l'écart moyen est de $1,25^{\circ}$ avec écart maximum de $2,5^{\circ}$. Pour le zinc, l'écart moyen est de 0° avec écart maximum de 1° .

2° Si ces deux points fixes devaient être fréquemment employés, on aurait avantage à utiliser des appareils mieux établis, car celui dont je me suis servi a plusieurs défauts : *a*) le graphite est poreux aux vapeurs, et plus spécialement à celles du cadmium; de plus, il n'est pas mouillé par ces deux métaux à l'état liquide, et une quantité importante de gouttelettes sont immobilisées sur la paroi supérieure du creuset; *b*) les pertes par volatilisation sont importantes; je les estime à plus de 100 g. par essai. On en voit immédiatement les inconvénients : grande quantité de métal nécessaire, concentration progressive des impuretés moins volatiles, fumées, etc.

CHAPITRE V

CONCLUSION

Le système de mesure de température que j'ai réalisé, présente plusieurs avantages sur la méthode habituelle :

1° *Sensibilité trois fois plus grande :*

En effet, à température égale, la déviation angulaire du cadre du galvanomètre est trois fois plus grande.

2° *Fidélité trois fois plus grande :*

Inversement, une déviation angulaire égale représente une température trois fois plus petite; les erreurs dues au manque de fidélité du galvanomètre seront donc trois fois plus faibles.

3° *Précision plus grande :*

Il faut tenir compte d'un certain nombre d'erreurs possibles qui sont dues à :

a) Correction de soudure froide : la température pouvant être mesurée au 1/10 de degré près, l'erreur sera donc au maximum $\pm 0,1^\circ$.

b) Correction de pression atmosphérique : en se servant d'un baromètre Fortin, l'erreur ne dépassera jamais 1 mm en tenant compte de la température, soit $\pm 0,075^\circ$.

c) Correction de la jaquette thermostatique : les couples peuvent accuser des inégalités de $\pm 0,1^\circ$.

d) Influence de la surchauffe : $\pm 0,05^\circ$.

e) Instabilité des couples : $\pm 0,05^\circ$.

f) Imprécision de lecture de la règle graduée : 0,5 mm, soit $\pm 0,40$ à $0,45^\circ$ dans l'observation de la température.

La précision sera donc :

pour la première échelle : $0,1 + 0,45 = \pm 0,6^\circ$,

pour la deuxième échelle : $0,075 + 0,1 + 0,05 + 0,45 = \pm 0,7^\circ$,

pour la troisième échelle :

$0,1 + 0,75 \times 2 + 0,1 + 0,05 \times 2 + 0,05 \times 2 + 0,45 = \pm 1,0^\circ$.

Avec le système habituel, en n'employant qu'une seule échelle de la même dimension allant de 0° à 1100° , la précision est :

Correction de soudure froide	0,1°
Imprécision de lecture	1,4°
donc au total de	<u>$\pm 1,5^\circ$</u>

L'emploi de ce système nouveau est très utile lorsque l'on veut observer de petites variations dans les courbes de chauffage ou de refroidissement rapide; il permet aussi d'utiliser, avec quelque succès, un appareil enregistreur dont le tambour a une faible longueur.

L'ensemble de l'appareillage décrit ci-dessus se construit à peu de frais.

Étant donnée la constance du point d'ébullition du mercure, et le peu de fatigue des couples chauffés à cette température, ils peuvent servir de sources de courant à très basse tension (14 ou 28 millivolts) pour l'essai de circuits ou d'instruments délicats.

On pourrait imaginer des montages analogues, en se servant de couples de la même espèce ou différents, par exemple :

Un couple platine-platine rhodium et 2 couples fer-constantan maintenus à 100°, ce qui donnerait 3 échelles permettant d'effectuer les mesures jusqu'à 1500°.

Un couple chromel-alumel et 2 couples fer-constantan à 356,9°, les échelles atteindraient 1400°.

Il n'est pas intéressant de multiplier à l'extrême le nombre de soudures en opposition, car les corrections devenant très importantes nuisent à la précision; de plus, il serait difficile d'étalonner toutes ces échelles.

* * *

RÉSUMÉ

L'échelle d'un couple thermoélectrique peut être remplacée par trois ou quatre échelles de la même dimension, chacune d'elles n'embrassant qu'une certaine région de température. On y parvient, en mettant un nombre variable de f.e.m. en opposition. Ces f.e.m. sont produites par des couples placés dans une jaquette thermostatique spécialement étudiée où circule de la vapeur de mercure.

La correction due aux soudures froides s'ajoute, se retranche ou s'annule suivant que l'on a affaire à l'une ou l'autre de ces échelles.

La correction due à la pression atmosphérique n'est pas à négliger.

La sensibilité et la fidélité du système sont trois fois plus grandes.

Chaque échelle a son degré de précision, et cette précision est meilleure que celle du système habituel où l'on ne fait pas agir volontairement des f.e.m. en opposition.

Les phénomènes thermiques sont beaucoup plus visibles et faciles à enregistrer en employant ce nouveau moyen de mesure.

BIBLIOGRAPHIE

1. FOËX. — *C. R. Congrès de Chimie de Bruxelles* (1935).
2. RIBAUD. — *Mesure des Températures* (A. Colin), Paris (1936).
3. J.-B. DUMAS. — *Ann. Chim. Phys.* [2] **32**, 355 (1826).
4. CARNELLEY. — *J. Chem. Soc.* [17], **33**, 275 (1878).
5. ATTERBERG. — *Bull. Soc. Chem.* [2], **22**, 150 (1874).
6. SKIRROW. — *Z. Phys. Chem.* **20**, 547 (1896).
7. NASINI et AGENO. — *Z. Phys. Chem.* **69**, 485 (1909).
8. NASINI et AGENO. — *Gazz.* **41** [1], 131 (1911).
9. SAMSOEN. — *C. R.* **181**, 354 (1925).
10. SAMSOEN et MONDAIN MONDAL. — *C. R.* **182**, 967 (1926).
11. COUSEN et TURNER. — *J. Soc. Glass. Techn.*, 176 (1928).
12. TAMMAN et BANDEL. — *Z. Anorg. Chem.*, **192**, 129 (1930).
13. SPAGHT et PARKS. — *J. Phys. Chem.*, **38**, 103 (1934).
14. SPAGHT et PARKS. — *Physic.*, **6**, 69 (1935).
15. RENCKER. — *C. R.*, **198**, 571 (1934).
16. RENCKER. — *C. R.*, **197**, 1049 (1933).
17. RENCKER. — *C. R.*, **198**, 934 (1934).
18. RENCKER. — *C. R.*, **205**, 930 (1937).
19. RENCKER. — *C. R.*, **205**, 1396 (1937).
20. MAZETTI et DE CARLI. — *Atti. Acad. Lincei.*, **33**, 512 (1924).
21. TOURNAY. — *C. R.*, **203**, 558 (1936).
22. TISSIER. — *C. R.*, **39**, 192 (1854).
23. TISSIER. — *C. R.*, **45**, 512 (1857).
24. DE KONINGH. — *J. Am. Chem. Soc.*, **19**, 387 (1897).
25. GUERTIER. — *Z. Anorg. Chem.*, **40**, 225 (1904).
26. LE CHATELIER. — *C. R.*, **113**, 1034 (1891).
27. DE CARLI. — *Atti. Acad. Lincei.*, **5**, 41 (1927).
28. OUVRARD. — *C. R.*, **130**, 172 (1900).
29. OUVRARD. — *C. R.*, **130**, 335 (1900).
30. ELCHARDUS. — *Thèse Nancy* (1935).
31. BERTHELOT. — *Recueil des constantes physiques de Guillaume.* **17** (1913).
32. HOLBORN et HENNING. — *Ann. Physik.* [4], **35**, 761 (1911).
33. DAY et SOSMAN. — *Ann. Physik.* [4], **38**, 849 (1912).
34. BERTHELOT. — *C. R.* **131**, 380 (1900).
35. BARUS. — *Phil. Mag.* **29**, 131 (1890).
36. VON BRAUNE. — *Z. Anorg. Chem.*, **III**, **124** (1920).

37. BARUS. — *Am. J. Sc.* [3], **48**, 332 (1894).
38. BAUR et BRUNNER. — *Helv. Chem. Acta*, **17**, 958 (1934).
39. RIBAUD. — *Mesure des températures*. Paris, A. Colin (1936).
40. VIGOUROUX. — *Ann. Chim. Phys.*, **7**, 12, 153 [1897].
41. LEITGEBEL. — *Z. Anorg. Chem.* **202**, 323 (1931).
42. DEBRAY et JOANNIS. — *C. R.* **99**, 583, 688 (1884).
43. SLADE et BARROW. — *Proc. Roy Soc.* **87 A**, 524 (1912).
44. DOELTZ et GRAUMANN. — *Met.* **4**, **420** (1907).
45. HAUSER. — *Über Reduktion einiger Metalloxyde durch Gase*.
Strasbourg (1907).

Laboratoire des Hautes Températures de
M. G. URBAIN.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Diagrammes de fusion des mélanges d'anhydride borique
et d'oxydes métalliques.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 8 Avril 1939.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

Ch. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

G. ROUSSY

THE HISTORY OF THE

REIGN OF KING CHARLES THE FIRST

BY JOHN BURNET

IN TWO VOLUMES

LONDON

